

SÉRIE A N°
N° D'ORDRE :

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR ÈS SCIENCES

PAR

René GIBERT

Préparateur à la Faculté des Sciences de Clermont-Fd

1^{re} THÈSE

SUR LES DIMAGNÉSIENS SYMÉTRIQUES DU DIPHÉNYLE

2^e THÈSE. — Propositions données par la Faculté

soutenues le **19 JUIL 1941** devant la Commission d'examen

Membres du Jury : E. DARMOIS, *Président* ;
VAVON
PRÉVOST } *Examineurs.*

IMPRIMERIES MONT-LOUIS
57, Rue Blatin - CLERMONT-FERRAND

1940

SÉRIE A N°
N° D'ORDRE :

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR ÈS SCIENCES

PAR

René GIBERT

Préparateur à la Faculté des Sciences de Clermont-Fd

1^{re} THÈSE

SUR LES DIMAGNÉSIENS SYMÉTRIQUES DU DIPHÉNYLE

2^e THÈSE. — Propositions données par la Faculté
soutenues le devant la Commission d'examen

Membres du Jury : E. DARMOIS, *Président* ;
VAVON
PRÉVOST } *Examineurs.*

IMPRIMERIES MONT-LOUIS
57, Rue Blatin - CLERMONT-FERRAND

—
1940

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire M. MOLLIARD.

Doyen. C. MAURAIN, Professeur, Physique du Globe.

Professeurs honoraires.	H. LEBESGUE.	DANGEARD.	G. BERTRAND.
	Emile PICARD.	LESPIEAU.	ABRAHAM.
	Léon BRILLOUIN.	MARCHIS.	Ch. FABRY.
	GUILLET.	VESSIOT.	Léon BERTRAND.
	PÉCHARD.	PORTIER.	WINTREBERT.
	FREUNDLER.	MOLLIARD.	DUBOSCQ.
	AUGER.	LAPICQUE.	BOHN.
			RABAUD.

PROFESSEURS

M. CAULLERY.....	T	Zoologie (Evolution des êtres organisés).	FOCH	T	Mécanique expérimentale des fluides.
Emile BOREL.....	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	PAUTHENIER		Physique (P.C.B.).
Jean PERRIN.....	T	Chimie physique.	De BROGLIE.....	T	Théories physiques.
E. CARTAN.....	T	Géométrie supérieure.	CHRÉTIEN		Optique appliquée.
A. COTTON.....	T	Recherches physiques.	P. JOB.....		Chimie générale.
J. DRACH.....	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	LABROUSTE		Physique du Globe.
Charles PÉREZ....	T	Zoologie.	PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.
M. GUICHARD.....	T	Analyse et mesures chimiques.	VILLEY.....		Mécanique physique et expérimentale.
Paul MONTEL.....	T	Théorie des fonctions et Théorie des transformations.	COMBES	T	Physiologie végétale.
L. BLARINGHEM...	T	Botanique.	GARNIER.....	T	Mathématiques générales.
G. JULIA.....	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	PÉRÈS.....		Mécanique théorique des fluides.
C. MAUGUIN.....	T	Minéralogie.	HACKSPILL.....	T	Chimie minérale.
A. MICHEL-LÉVY...	T	Pétrographie.	LAUGIER.....	T	Physiologie générale.
A. DENJOY.....	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	TOUSSAINT		Technique Aéronautique.
L. LUTAUD.....	T	Géographie physique et géologie dynamique.	M. CURIE.....		Physique (P.C.B.).
Eugène BLOCH....	T	Physique.	G. RIBAUD.....	T	Hautes températures.
G. BRUHAT.....	T	Physique théorique et physique céleste.	CHAZY.....	T	Mécanique rationnelle.
E. DARMOIS.....	T	Enseignement de Physique.	GAULT.....		Chimie (P.C.B.).
A. DEBIERNE.....	T	Physique Générale et Radioactivité.	CROZE.....		Recherches physiques.
A. DUFOUR.....	T	Physique (P.C.B.).	DUPONT.....	T	Théories chimiques.
L. DUNoyer.....		Optique appliquée.	LANQUINE.....	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.
A. GUILLIERMOND.	T	Botanique.	VALIRON.....		Mathématiques générales.
M. JAVILLIER.....	T	Chimie biologique.	BARRABÉ.....		Géologie structurale et Géologie appliquée.
ROBERT-LÉVY.....	T	Physiologie comparée.	MILLOT.....		Biologie animale (P.C.B.).
F. PICARD.....		Zoologie (Evolution des êtres organisés).	F. PERRIN.....		Théories physiques.
Henri VILLAT.....	T	Mécanique des fluides et applications.	VAVON.....		Chimie organique.
Ch. JACOB.....	T	Géologie.	G. DARMOIS		Calcul des probabilités et Physique-Mathématique.
P. PASCAL.....	T	Chimie générale.	CHATTON.....	T	Biologie maritime.
M. FRÉCHET.....	T	Calcul différentiel et Calcul intégral.	AUBEL.....		Chimie biologique.
E. ESCLANGON....	T	Astronomie.	Jacques BOURCART		Géographie physique et Géologie dynamique.
M ^{me} RAMART-LUCAS	T	Chimie organique.	M ^{me} JOLIOT-CURIE.		Physique générale et Radioactivité.
H. BEGHIN.....	T	Mécanique physique et expérimentale.	PLANTEFOL		Biologie végétale (P.C.B.).
			CABANNES.....		Enseignement de Physique.
			GRASSÉ.....		Biologie animale (P.C.B.).
			PREVOST.....		Chimie. (P.C.B.).
			BOULIGAND.....		Mathématiques.
			CHAUDRON.....		Chimie (P.C.B.).

Secrétaire. A. PACAUD.
Secrétaire honoraire. D. TOMBECK.



A MON JURY :

M. LE PROFESSEUR E. DARMOIS,

Professeur de Physique générale à la Faculté des Sciences de Paris ;

M. LE PROFESSEUR VAVON,

Professeur de Chimie générale à la Faculté des Sciences de Paris ;

M. LE PROFESSEUR PREVOST,

Professeur de Chimie à la Faculté des Sciences de Paris.

HOMMAGE RESPECTUEUX.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A MON MAITRE

M. LE PROFESSEUR THOMAS,

*Professeur de Chimie générale à la Faculté des Sciences
de Clermont-Ferrand,*

EN TÉMOIGNAGE DE MA PROFONDE GRATITUDE
ET DE MON ENTIER DÉVOUEMENT.

Introduction

Les premières recherches relatives à l'action des dihalogénures organiques sur le magnésium sont celles de Grignard et Tissier (1). Dans l'action du dibromoéthane symétrique sur le magnésium, ces auteurs obtinrent un dégagement d'éthylène et l'éthérate du bromure de magnésium, mais pas d'organomagnésien. Ahrens et Stapler (2) reprirent l'étude de la réaction, mais en opérant en présence d'un anticatalyseur, l'oxalate d'éthyle. Ils purent ainsi préparer un monomagnésien, susceptible de donner un complexe avec l'aldéhyde benzoïque. Mais ce complexe était décomposé par l'eau avec libération d'aldéhyde inaltéré et dégagement d'éthylène. Les essais de Bishof (3) confirmèrent l'impossibilité d'obtenir les réactions de condensation normales avec ce magnésien, qui se différencie donc très nettement des complexes ordinaires de Grignard.

Le dibromo 1.3 propane donna à Grignard et Tissier (1) des résultats analogues à ceux du dibromo 1.2 éthane : ces auteurs observèrent un dégagement de cyclopropane (ou de propylène) et la formation de bromure de magnésium.

Ce comportement exceptionnel doit être attribué au voisinage des atomes de brome. En effet, comme l'ont montré Blaise et Houillon (4), le dibromo 1.9 nonane réagit normalement sur le magnésium par ses deux atomes de brome en donnant un complexe contenant deux groupe magnésyles, et dont la condensation avec l'isocyanate de phényle aboutit à la formation de la dianilide de l'acide undécanedioïque.

Grignard et Vignon (5) ont montré que la réaction normale a lieu pour un éloignement moindre des atomes de brome. Le dibromo 1.5 pentane leur a donné un dimagnésien qui se condense avec le gaz carbonique, avec formation d'un complexe dont la décomposition libère de l'acide pimélique, de l'acide décaméthylène dicarbonique et de la cyclohexanone. L'acide pimélique constitue le produit normal. L'acide décaméthylène dicarbonique provient d'une duplication du

magnésien, mais, l'action de l'eau sur le magnésien initial n'ayant pas été étudiée, on ne peut affirmer avec certitude si cette duplication a eu lieu pendant l'attaque du magnésium ou pendant la condensation avec le gaz carbonique. Enfin, la présence de la cyclohexanone met en évidence l'influence de la configuration stérique sur l'évolution de la réaction : la formation de cétone est à attribuer au voisinage d'un groupe magnésyle carbonaté avec un groupe magnésyle n'ayant pas réagi, et elle est favorisée par la stabilité de la chaîne cyclohexanique.

Donc, à l'inverse de ce qui est observé dans le cas du dibromo l. 2 éthane, le dibromo l. 5 pentane donne avec le magnésium un complexe dont les propriétés, l'influence des facteurs stériques mises à part, sont parfaitement normales.

Mais, cependant, les résultats obtenus dans l'étude des organomagnésiens de dihalogénures alipathiques peuvent parfois se compliquer par suite de réactions secondaires. C'est ce que Barbier et Grignard (6) ont constaté avec le dichlorhydrate de pinène, qui, outre le dimagnésien prévu, donne deux monomagnésiens éthyléniques et un hydrocarbure di-éthylénique.

Ces produits secondaires doivent être vraisemblablement attribués à l'élimination d'acide chlorhydrique due à l'action du magnésien déjà formé.

De telles complications n'étaient pas à craindre en série aromatique, où l'on pouvait s'attendre à des résultats plus simples. Nous allons voir cependant que les difficultés expérimentales n'y ont pas été moindres.

Les premiers auteurs qui ont étudié l'action des dihalogénures aromatiques sur le magnésium ont obtenu uniquement des monomagnésiens. C'est ce qui est arrivé à Bodroux (7) et à Jocitsch (8), particulièrement avec le paradibromobenzène et le métadibromobenzène, et le dibromo 1.4 naphthalène.

Cependant, Houben (9) est parvenu en 1905 à mettre en évidence la formation d'une petite quantité de dimagnésien dans l'action du p. dibromobenzène sur le magnésium, dimagnésien qu'il a caractérisé par la formation d'acide téréphtalique dans la condensation avec le gaz carbonique. Votocek et Koehler, en 1914 (10), ont obtenu les dimagnésiens du p. diiodobenzène et de l'o. dibromobenzène.

Mais la question de l'existence du p. dibromobenzène n'était pas résolue. Rink (11) et V. Thomas (12) n'ont pu le retrouver ni l'un ni l'autre. R. Quelet (13) a pu montrer cependant qu'il se forme avec un rendement de l'ordre de 15 %, d'après le poids de magnésium

dissous, et qu'il se caractérise par la présence de certains produits secondaires dans les condensations du monomagnésien du p. dibromobenzène.

La question a été reprise par Gilman et ses collaborateurs (14) qui, par action du gaz carbonique sur le magnésien du p. dibromobenzène, ont obtenu un rendement de 4,2 % en acide téréphtalique. L'emploi de l'alliage cuivre-magnésium leur a permis d'obtenir un rendement apparent de 23,5 %, mais l'acide téréphtalique ainsi obtenu s'est révélé très impur, et le rendement réel n'était que de l'ordre de 8 %.

Nous remarquerons d'ailleurs que ces résultats ne contredisent nullement ceux de Quelet, car certains dimagnésiens se condensent difficilement avec le gaz carbonique, et d'autres ne se condensent pas du tout. La question du rendement en dimagnésien ne serait donc tranchée que par la condensation avec un certain nombre de réactifs donnant généralement des réactions complètes, tels que le benzonitrile ou la benzophénone. Mais elle ne se pose plus aujourd'hui, car Grignard et ses collaborateurs (15) ont montré que le dimagnésien du p-dibromobenzène pouvait être obtenu avec un rendement de 40 % par l'emploi de la méthode d'entraînement au bromure d'éthyle.

Les dérivés bromés réagissant difficilement, il était logique d'étudier les dérivés iodés : c'est ce qu'avaient fait Votocek et Koehler qui avaient ainsi obtenu le p-dimagnésien du benzène. Ce sont également les dérivés iodés qui ont permis à V. Thomas, d'abord seul (16), puis en collaboration avec Bruhat (17), de préparer les trois dimagnésiens du benzène et d'étudier systématiquement leurs propriétés. L'action du gaz carbonique leur a permis d'obtenir les acides téréphtalique et isophtalique, mais ils ont observé que l'o. dimagnésien se condense par un seul groupe magnésyle pour donner l'acide benzoïque.

Le benzonitrile leur a donné les trois dicétones prévues, avec d'ailleurs des rendements assez faibles, et la benzophénone les dicarbinols ortho et para, avec des rendements de l'ordre de 13 %. Le dimagnésien méta ne leur a pas donné le dicarbinol prévu, mais ils ont isolé du produit de la réaction un corps fondant à 213°, qui nous paraît présenter une certaine analogie avec l'oxyde de pinaconyle que nous avons obtenu comme produit secondaire dans certaines condensations de la benzophénone. Toutes ces réactions étaient d'ailleurs accompagnées d'une importante résinification.

Si les travaux de V. Thomas et de V. Thomas et Bruhat ont considérablement éclairci le problème des dimagnésiens benzéniques, nos connaissances restent quelque peu sommaires en ce qui concerne les dimagnésiens des autres carbures aromatiques. J. Salkind et ses colla-

borateurs (18), qui ont étudié les magnésiens des dibromonaphtalènes, les ont condensés uniquement avec le gaz carbonique, qui, comme les résultats obtenus avec le dimagnésien de l'o. diiodobenzène le montrent, n'est pas un réactif de choix. Leurs observations n'en restent pas moins très importantes.

Les dibromo 1.2 et 1.4 naphtalènes leur ont donné facilement un monomagnésien et, bien plus difficilement, une certaine quantité de dimagnésien. Les dimagnésiens ainsi obtenus se comportent d'ailleurs d'une manière nettement anormale, et ne se condensent pas avec le gaz carbonique.

La résistance à la condensation, qui ne se faisait sentir que sur un seul groupe magnésyle dans le dimagnésien de l'o. diiodobenzène, devient donc encore plus nette dans la série du naphtalène. Il serait intéressant d'étudier si elle se manifeste dans la condensation avec des réactifs autres que le gaz carbonique.

Une autre observation tout aussi importante de ces auteurs est celle que leur a permise l'étude du dibromo 1.5 naphtalène. Alors que tous les dimagnésiens étudiés jusque-là se formaient difficilement et avaient toujours été obtenus en mélange avec une quantité importante de monomagnésien, le dibromo 1.5 naphtalène donne un dimagnésien pratiquement exempt de monomagnésien : le remplacement d'un atome de brome par un groupe magnésyle paraît augmenter la réactivité de l'atome de brome restant. Le rendement en dimagnésien est, par suite, pratiquement quantitatif.

Le deuxième caractère de ce dimagnésien est la netteté de sa réaction avec le gaz carbonique, avec lequel il se condense presque quantitativement.

En outre, à l'inverse de ce qui se passe pour les autres dihalogénures aromatiques, tant naphtaléniques que benzéniques, la formation et la condensation de ce dimagnésien ne sont accompagnées d'aucune résinification.

Le dibromo 1.5 naphtalène occupe donc une place tout à fait à part parmi les dihalogénures aromatiques.

Parmi les composés étudiés, il est également le seul dont les atomes d'halogènes sont portés par des noyaux différents, et c'est là l'unique relation que l'on puisse établir entre sa structure et ses propriétés.

Il devenait donc nécessaire d'étudier d'autres dihalogénures ayant la même particularité, afin de vérifier si cette relation présente une certaine généralité ou s'il ne s'agit que d'une simple coïncidence.

Le carbure aromatique polynucléaire le plus simple, avec le naphthalène, est le diphényle. C'est donc sur lui que nous avons porté notre choix.

Etant donné les difficultés importantes que présentent les synthèses dans la série du diphényle, difficultés qui ne sont pas encore toutes surmontées d'une manière pratiquement utilisable, nous avons borné notre étude aux trois dérivés symétriques. Et encore avons-nous dû mettre au point la plupart des opérations intermédiaires, qui n'étaient généralement décrites dans la littérature que d'une manière très succincte, ou qui n'avaient été étudiées que sur de petites quantités de matière, et devenaient inapplicables lorsqu'on voulait les utiliser à des préparations quelque peu importantes. Ce travail assez long a cependant eu l'avantage de nous familiariser avec les propriétés tout à fait particulières du noyau diphénylique et de nous permettre d'arriver à une conception de la structure de ce noyau qui nous a été d'un grand secours pour la compréhension des réactions des dihalogénures sur le magnésium et des propriétés des complexes ainsi obtenus.

Nous commencerons donc par exposer ces quelques notions relatives au noyau diphénylique ; après quoi nous étudierons les méthodes de préparation que nous avons mises au point pour chacun des dérivés étudiés. Nous verrons ensuite la formule que nous avons été amené à adopter pour rendre compte de la préparation et des propriétés des complexes de Grignard, et que nous utiliserons dans la dernière partie, où nous étudierons l'action sur le magnésium des dihalogénures symétriques du diphényle et les propriétés des complexes obtenus.

BIBLIOGRAPHIE

1. — GRIGNARD et TISSIER, C.R.A.S., 1901, 132, 831.
 2. — AHRENS et STAPLER, *Berichte*, 1905, 38, 1296, 3259.
 3. — BISCHOFF, *Berichte*, 1905, 38, 2078.
 4. — BLAISE et HOUILLON, *Bul. Soc. Chim.*, 1904, 31, 960.
HAMONET et DIONNEAU, *Bul. Soc. Chim.*, 1910, 7, 327.
 5. — GRIGNARD et VIGNON, C.R.A.S., 1907, 144, 358.
 6. — BARBIER et GRIGNARD, C.R.A.S., 1907, 145, 255.
 7. — BODROUX, C.R.A.S., 1903, 136, 1138.
 8. — J. JOCITSCH J., *Soc. Chim. Phys.*, Rosse, 34, 971.
 9. — HOUBEN, *Berichte*, 1905, 38, 3796.
 10. — VOTOCEK et KOEHLER, *Berichte*, 1914, 47, 1219.
 11. — RINK, *J. Chem. Soc.*, 1923, 123, 3418.
 12. — V. THOMAS, C.R.A.S., 1925, 181, 1219.
 13. — R. QUELET, Thèse, Paris, 1928.
 14. — H. GILMAN, N.-J. BEABER et H.-L. JONES, *Rec. Trav. Chim.*, 1929, 48, 597.
 15. — GRIGNARD, C.R.A.S., 1934, 198, 625.
 16. — V. THOMAS, C.R.A.S., 1925, 181, 218.
 17. — V. THOMAS et BRUHAT, C.R.A.S., 1926, 183, 297.
 18. — J. SALKIND, *Berichte*, 1934, 67, 1031.
-

CHAPITRE PREMIER

Considérations générales sur les réactions du noyau diphénylique

Avant d'exposer la partie expérimentale de cette étude, il est nécessaire de développer les idées générales qui permettent d'expliquer le comportement particulier du noyau diphénylique. De nombreux auteurs ont cru devoir considérer le diphényle comme un benzène substitué et, à notre connaissance, c'est Pauling et Sherman (1) qui ont montré les premiers, sur une base purement théorique, les conséquences entièrement nouvelles qui résultent de la soudure de deux noyaux benzéniques.

Nous montrerons que la structure particulière du diphényle et les propriétés qui en résultent s'expliquent parfaitement à l'aide des théories classiques de la chimie, et que les résultats ainsi obtenus sont identiques à ceux déduits par Pauling et Sherman de la théorie quantique de la valence.

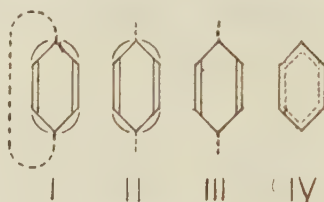
Nous rappellerons tout d'abord brièvement la théorie de H. Kaufmann (2), que l'on peut considérer comme l'extension au noyau benzénique des idées de Thiele relatives aux composés éthyléniques.

La théorie de Kaufmann cherche à relier la structure des molécules non seulement à leurs propriétés chimiques, mais aussi à certaines propriétés physiques, telles que les spectres d'absorption, de fluorescence, de luminescence dans la décharge électrique sous vide, et la rotation moléculaire magnétique.

Elle part de la remarque fondamentale suivante : les composés aromatiques dont les solutions présentent des bandes d'absorption et

des bandes de fluorescence dans le spectre visible, ou tout au moins le proche ultra violet, sont également ceux dont les solutions présentent une rotation moléculaire magnétique anormale et dont la vapeur s'illumine facilement sous l'effet des décharges à haute fréquence. Au point de vue chimique, ces mêmes composés sont caractérisés par une grande réactivité et, en particulier, s'oxydent généralement avec facilité pour donner des dérivés de constitution quinonique.

Kaufmann admet alors que la forme quinonique préexiste dans ces composés, qu'il considère comme se trouvant dans un état quinonique qu'il représente par la formule I, que l'on peut encore écrire comme nous l'avons fait en II. Pour la simplicité de l'écriture, nous conviendrons de remplacer ces formules par la représentation simplifiée III, où les valences partielles entre les atomes du noyau ne sont pas explicitées :



Cet état quinonique constitue le premier état limite de Kaufmann.

Les composés qui ne présentent pas les caractères physiques énumérés plus haut présentent généralement une activité chimique bien moindre que les précédents. Kaufmann admet dans ce cas qu'il y a saturation interne des valences partielles, et il représente alors le noyau aromatique par la formule de Thiele (IV).

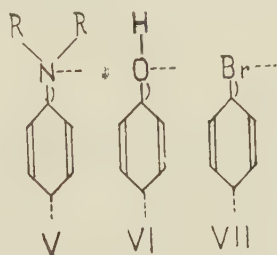
Kaufmann considère encore un troisième état limite, mais nous ne le suivrons pas dans ces complications dont l'utilité ne nous paraît pas toujours justifiée.

On pourra donc, suivant leurs propriétés, ranger les dérivés benzéniques dans des états intermédiaires entre ces deux états limites, et leur position dans cette classification sera évidemment déterminée par la nature des substituants.

On peut alors classer les substituants en deux groupes, suivant qu'ils rapprochent le noyau de l'état limite quinonique ou de l'état limite symétrique.

On constate alors que le premier groupe contient les atomes et les radicaux orientant en ortho ou para toute nouvelle substitution, et le second groupe ceux qui l'orientent en méta. Nous ne nous occuperons ici que des substituants appartenant au premier groupe.

On remarquera que, parmi ces substituants, se classent ceux qui contiennent des atomes, tels que NIII , OII , SII , I , Br , Cl , qui sont susceptibles d'accroître de 2 le nombre de leurs valences en donnant des sels d'onium (ammonium, oxonium, sulfonium, iodonium). Pour Br et Cl , de tels composés n'ont pas été isolés en chimie organique, mais on sait cependant que ces atomes sont susceptibles de passer de la valence 1 à la valence 3 (hypobromites et bromites, hypochlorites et chlorites). Chacun de ces atomes peut donc fonctionner formellement comme un groupe vinyle $\text{CH}=\text{CH}_2$, et augmenter sa valence de deux unités en donnant un dérivé d'addition. Comme Thiele l'avait fait pour le groupe vinyle, nous admettrons que ces atomes possèdent deux valences partielles, susceptibles, comme celles du groupe vinyle, de se conjuguer avec les valences partielles des atomes voisins. Nous écrirons donc les benzènes ainsi substitués :

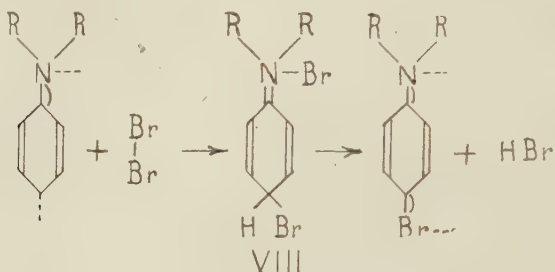


Ces formules sont plus simples que les formules originales de Kaufmann, qui, dans le schéma d'une amine, figurait des valences partielles entre l'atome d'azote et chacun des quatre atomes de carbone en 1, 2, 4, 6. L'extension de la notion d'élément non saturé aux halogènes est due à Finkelstein (3), qui paraît d'ailleurs en avoir limité l'application aux composés aliphatiques saturés et n'a pas fait ressortir les conséquences qui découlent cependant de cette manière de voir pour les composés aromatiques.

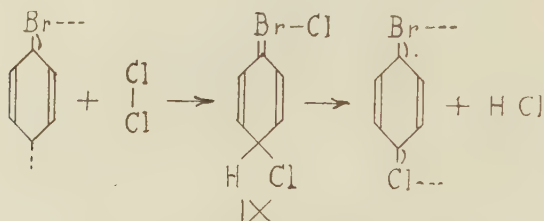
Dans le cas des groupements orientant en méta, on remarquera que l'atome directement lié au noyau porte toujours des substituants fortement électronégatifs qui diminuent sa charge électronique, et par suite sa possibilité d'échanger des valences partielles avec le noyau, qui n'aura donc plus tendance à prendre une forme quinonique analogue à celle que nous avons admise plus haut.

Le mécanisme de la substitution dans les dérivés benzéniques qui dérivera des formules ainsi établies, tout en présentant certaines analogies avec celui qui a été défendu par Holleman (4), se rapprochera plutôt des mécanismes étudiés par Wieland (5) dans le cas des hydra-

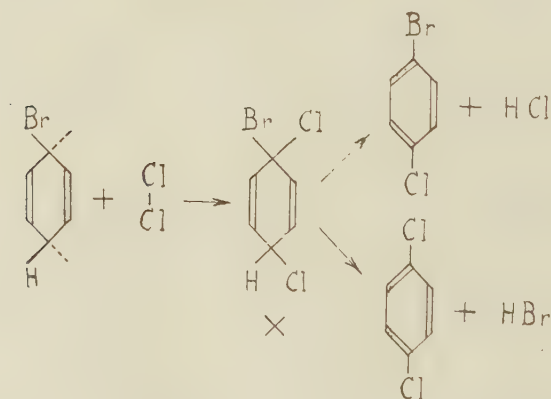
zines et des amines secondaires et tertiaires, dont il constituera une généralisation. Dans le cas d'une amine tertiaire, ce sera le mécanisme de Wieland (VIII).



Dans le cas du bromobenzène, on devra évidemment écrire :



Il diffère sensiblement du mécanisme soutenu par Holleman.



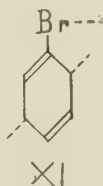
Le mécanisme de Holleman, comme l'a fait remarquer Van der Linden (cité par Holleman (6), devrait avoir pour conséquence, ainsi

que nous l'avons figuré dans le schéma ci-dessus, la formation d'une certaine quantité de p dichlorobenzène dans la chloruration du bromobenzène.

Le mécanisme qui découle des formules que nous avons adoptées ne prévoit pas une telle réaction secondaire et se trouve ainsi en meilleure concordance avec l'expérience.

Dans la substitution en ortho, on devrait évidemment considérer un état orthoquinonique où la valence partielle de l'atome de carbone en 1 se conjuguerait avec celle du substituant.

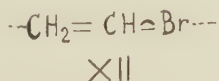
La conjugation entre la « double liaison interne » du substituant et la forme quinonique a pour conséquence, comme la conjugaison de deux liaisons éthyléniques, une augmentation de la chaleur de formation de la molécule, c'est-à-dire une stabilisation. Une structure telle que XI, où une telle conjugaison n'aurait pas lieu et qui présenterait



quatre valences partielles libres, aurait un effet contraire : on pourra donc la considérer comme pratiquement impossible, tout au moins dans les conditions ordinaires de température.

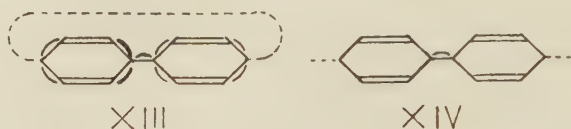
La saturation mutuelle des valences partielles du substituant et du noyau benzénique rend compte également de la stabilité particulière des substituants du noyau benzénique.

Cette stabilité, que la différence de comportement des diazoïques aromatiques et aliphatiques met particulièrement en évidence, se retrouve encore nettement dans les dérivés halogénés aromatiques, où la stabilité de l'atome de brome peut se comparer à celle que l'on observe dans le bromure de vinyle par exemple, que l'on pourrait écrire d'une manière analogue :



En ce qui concerne le diphenyle, les notions que nous venons d'exposer amènent donc logiquement à considérer une conjugaison

entre les formes quinoniques des deux noyaux benzéniques, donc à lui attribuer une formule XIII, que nous écrirons plus simplement suivant XIV :

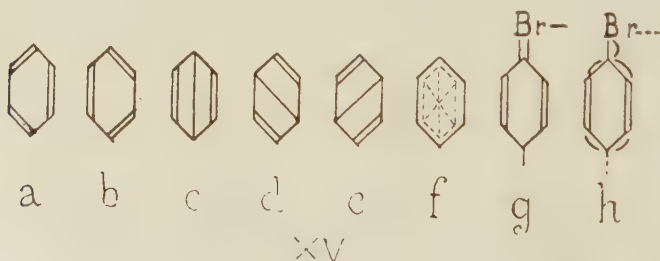


Une telle formule dans laquelle les noyaux sont dans un état quinonique est d'accord avec le fait que les bandes d'absorption du diphenyle, quoique situées dans l'ultraviolet, sont beaucoup plus rapprochées du visible que celles du benzène (7) et que ses solutions présentent un spectre de fluorescence situé dans le proche ultraviolet (8).

La théorie quantique du noyau benzénique a été rendue possible par la résolution du problème des liaisons de covalence par Heitler et London (9) en 1927.

A la suite de la généralisation de la méthode de Heitler et London aux problèmes relatifs à un grand nombre d'électrons par Slater (10), elle a été appliquée au noyau benzénique par Pauling et ses collaborateurs aux Etats-Unis. E. Hückel, en Allemagne, s'est également occupé de ce problème.

Les résultats obtenus peuvent à peu près se traduire comme il suit. Si l'on considère le noyau benzénique comme constitué par une carcasse de six atomes de carbone et six atomes d'hydrogène maintenus par des liaisons ordinaires par paires d'électrons, il restera encore six électrons non utilisés qui seront susceptibles de donner lieu à de nouvelles liaisons entre les atomes de carbone. Si l'on cherche à combiner ces électrons de manière à obtenir tous les modes de liaison possibles, le calcul montre que l'on peut ramener tous ces modes de liaison à 5, qui sont représentés par les formules XV a, b, c, d, e :



et que l'état normal de la molécule peut être considéré comme une oscillation entre ces cinq structures. On voit que, somme toute, la mécanique quantique aboutit à donner une base théorique à l'hypothèse de Kébulé, qui postulait une oscillation entre les deux structures a et b, mais en la complétant par l'introduction des structures c, d et e, ce qui revient à superposer la formule de Claus à celle de Thiele.

On obtient donc ainsi pour le benzène une formule symétrique en accord avec l'expérience.

L'étude des benzènes substitués, beaucoup plus difficile par suite de l'asymétrie de la molécule, est encore peu avancée. Néanmoins, au point de vue qualitatif, il découle des méthodes utilisées par Pauling que, dans le cas où l'on considérera des substituants contenant des électrons de seconde espèce (analogues aux électrons donnant les liaisons supplémentaires dans le noyau benzénique), on devra considérer les structures de la molécule provenant des liaisons dues à ces électrons et à ceux du noyau benzénique, autrement dit les structures analogues à g.

L'état moyen de la molécule devra être considéré comme une superposition entre les cinq structures écrites plus haut, que nous schématisons par la formule symétrique f, et la structure « excitée » g. Il est évident qu'une telle superposition est identique à la signification classique d'un schéma analogue à h, qui est précisément celui que nous avons admis pour un tel benzène substitué.

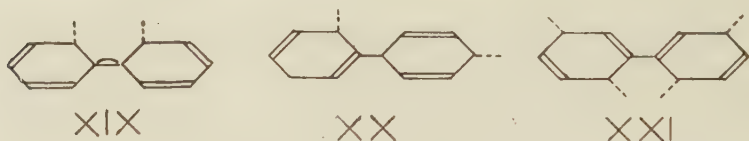
Pauling et Sherman ont également appliqué leur méthode au noyau diphénylique, pour lequel ils ont montré que, en dehors des structures a, b, c, d et e relatives à chacun des noyaux benzéniques, dont la superposition peut être représentée schématiquement par XVI, il convenait de considérer également une structure « excitée » XVII. La superposition de ces deux structures aboutit donc à une formule XVIII, identique à celle que nous avons déduite de la théorie de Kaufmann.



La considération de la structure XVII et l'oscillation de la molécule entre cette structure et celles qui sont schématisées en XVI a permis à Pauling et Shermann de rendre compte de la différence qui

existe entre la chaleur de formation du diphényle et celle que l'on calculerait en le considérant comme constitué simplement par la suture de deux noyaux benzéniques.

La théorie purement chimique de Kaufmann et la théorie essentiellement physique de Pauling concordent donc pour attribuer au diphényle la formule quinonique conjuguée XVIII. On pourrait cependant se demander s'il n'y aurait pas lieu de considérer des formules telles que XIX, XX ou XXI.



En ce qui concerne la formule XXI, la réponse est immédiate : à l'inverse de XVIII, cette formule ne comporte aucune saturation mutuelle des valences stabilisatrice de la molécule. Elle est donc à rejeter immédiatement.

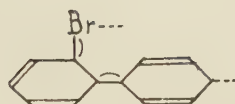
Cette conclusion est confirmée par le fait qu'en aucun cas la substitution du diphényle ne donne d'isomère 3 ou 33'. La formule XIX prévoit la formation de dérivés disubstitués en 22' : c'est effectivement ce que nous avons observé dans la bromuration, et notre observation est d'accord avec celle de P.-S. Varma (11) pour fixer la proportion de dérivé 22' aux environs du 1/30^e de la proportion de dérivé 44'. Ce rapport indique que les valences partielles en 22' du noyau sont beaucoup moins importantes que les valences en 44', ou, dans le langage de la théorie quantique, que la structure di-ortho-quinonique participe pour une part beaucoup plus faible que la structure di-para-quinonique à l'état moyen de la molécule.

Enfin, le fait que, pas plus que P.S. Varma, nous n'avons pu mettre en évidence de dérivé 24', indique que la présence d'un substituant dans une position déterminée stabilise la structure quinonique symétrique correspondante : autrement dit, qu'un diphényle monosubstitué pourra être représenté par l'une des formules XXII ou XXIII, mais non par une des formules XXIV ou XXV, qui prévoieraient la formation de dérivé 24'. La structure XX est donc à rejeter.





XXIV

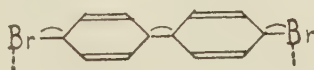


XXV

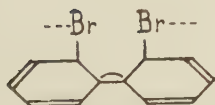
En résumé, le diphenyle non substitué pourra se représenter par la formule XXVI, tandis qu'un diphenyle substitué pourra se représenter par les formules XXII ou XXIII et un diphenyle disubstitué symétrique par XXVII, XXVIII ou XXIX.



XXVI



XXVII



XXVIII



XXIX

La formule XXVII implique une liaison renforcée entre les atomes de brome et le noyau diphenylique, donc a pour conséquence une faible réactivité de cet halogénure.

La formule XXVIII implique une certaine stabilisation des atomes de brome, mais plus faible que dans la formule précédente : les dérivés 22' tout en présentant une certaine stabilité, seront plus actifs que les dérivés 44' dans les réactions impliquant la rupture de la liaison entre le substituant et le noyau.

Enfin, dans la formule XXIX, les substituants sont placés latéralement sur un cycle à structure quinonique, aucune liaison supplémentaire ne les rattache au noyau. Ils seront donc beaucoup plus labiles que dans toute autre position.

Ces remarques trouveront leur application dans l'étude expérimentale que nous allons exposer.

BIBLIOGRAPHIE

1. — L. PAULING et SHERMAN, *J. Chem. Phys.*, 1933, *1*, 679. — Cité par H. HELLMANN, *Einführung in die Quantenchemie*, Leipzig, Denticke, 1937, p. 166.
 2. — H. KAUFMANN, *Valenzlehre*, Stuttgart, Enke, 1911, p. 493.
 3. — FINKELSTEIN, *Verhandl. d. d. Naturforscherversammlung*, 1911, II, p. 176. — Cité par F. HENRICH : *Les théories de la Chimie organique*. Trad. franç. M. Thiers, Paris, Payot, 1925, p. 63.
 4. — HOLLEMAN, *Die Direkte Einführung von Substituenten in der Benzolkern*, Leipzig, Veit et Cie, 1910.
 5. — WIELAND, *Berichte*, 1907, *40*, 4260.
— *Berichte*, 1910, *43*, 699.
 6. — HOLLEMAN, *Rec. Trav. Chim.*, 1923, *42*, 355.
 7. — PURVIS, *J. Chem. Soc.*, 105, 590.
 8. — DICKSON, *Centralblatt*, 1912 *I*, 27.
 9. — HEITLER et LONDON, *Zeits. für Phys.*, 1927, *44*, 455.
 10. — J.-C. SLATER, *Phys. Rev.*, 1931, *38*, 1109.
-

CHAPITRE II

Préparation des dibromo-diphényles symétriques

La préparation des dibromo-diphényles symétriques présente des difficultés qui varient considérablement avec la position envisagée. Alors que les dérivés 44' s'obtiennent immédiatement et avec de bons rendements tant par halogénéation directe du carbure qu'à partir de la benzidine, la préparation des dérivés 22' nécessite la synthèse du noyau diphénylique à partir d'un benzène convenablement substitué, ce qui complique la préparation. Mais on rencontre les plus grandes difficultés dans la préparation des dérivés disubstitués en 33', par suite de l'affaiblissement des valences du noyau diphénylique dans ces directions. Cet affaiblissement de la valence nécessite l'introduction des substituants par des voies détournées, ce qui allonge considérablement la préparation.

Nous étudierons successivement la préparation du dibromo 22' diphényle, du dibromo 33', du dibromo 44' et du diiodo 44'.

§ 1. — *Préparation du dibromo 22' diphényle.*

L'halogénéation du diphényle donne le dérivé 44' et seulement 2 à 3 % de dérivé 22'. L'halogénéation du bis (acétylamino) 44' diphényle substitue les positions 33'. On pourrait obtenir la dibromo 22' benzidine par transposition du dibromo 33' hydrazobenzène (1), mais nous avons jugé plus rapide la méthode qui obtient un diphényle substitué en 22' par synthèse du noyau.

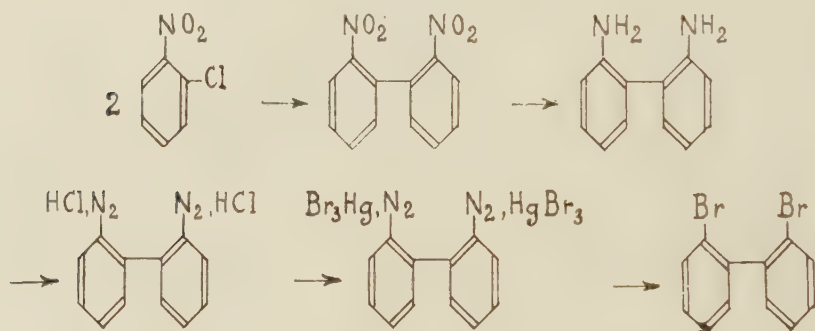
Le dinitro 22' diphényle peut s'obtenir de deux manières différentes. Ullmann (2) le prépare en condensant le sel de diazonium de l'O-nitraniline par le chlorure cuivreux, et sa méthode a été perfec-

tionnée par Von Niementovski (3). Il l'a obtenu également en condensant l'o-chloronitrobenzène par la poudre de cuivre (4) et, après essais, nous avons adopté cette dernière méthode qui nous a donné des rendements plus réguliers.

La réduction du dinitro 22' en diamino 22' diphenyle s'effectue très normalement suivant le mode opératoire classique, utilisé par Von Niementovski (3).

Enfin, le passage du diamino au dibromo peut être effectué par la méthode de Sandmeyer, qui n'a donné à Dobbie et ses collaborateurs que des rendements de 15 % (5), mais il est évidemment préférable d'utiliser la méthode plus récente de Schwechten (6) dont le rendement atteint 80 %.

En résumé, nous avons préparé le dibromo 22' diphenyle par la suite des réactions suivantes :



L'o-chloronitrobenzène du commerce fond à 28°-29°, Par trois recrystallisations dans le tiers de son volume d'alcool, son point de fusion a été amené à 31°. C'est le produit ainsi purifié que nous avons utilisé. Mais un essai effectué avec le produit brut ne nous a pas donné de rendement sensiblement inférieur, ni un produit moins pur, car les impuretés s'éliminent soit pendant la réaction, soit pendant la purification du dinitrodiphenyle.

Dinitro 22' diphenyle

La condensation d'Ullmann donne de meilleurs rendements avec les dérivés bromés et surtout iodés, mais le bas prix du dérivé chloré compense largement ces avantages.

La réaction du chloronitrobenzène sur le cuivre est quelque peu capricieuse : parfois elle se déclenche dès les premières additions

de poudre de cuivre, ce que l'on reconnaît à la coloration verte que prend le mélange et à l'élévation de température qui suit une nouvelle addition. Parfois le départ se fait attendre plus longtemps, et il est nécessaire d'élever la température pendant quelques minutes afin de le favoriser.

La poudre de cuivre du commerce (cuivre pulvérisé Poulenc) nous a donné de très bons résultats. Nous avons essayé de la remplacer par le cuivre pulvérulent précipité par le zinc en poudre d'une solution de sulfate de cuivre. La pâte ainsi obtenue était rapidement lavée à l'eau bouillie froide, puis à l'alcool et à l'éther, et enfin desséchée dans le vide sulfurique. Mais, ajouté à l'o-chloronitrobenzène chaud, le métal ainsi obtenu provoque une vive ébullition avec dégagement de vapeurs de nitrobenzène, et le rendement en dinitro diphenyle ne dépasse pas 20 à 30 %. Chauffé dans le vide de la trompe de Sprengel, ce métal dégage de l'eau, de l'alcool, du gaz sulfureux et surtout de l'hydrogène, et c'est à ces impuretés qu'il faut attribuer la réduction du chloronitrobenzène. On peut le débarrasser de la plus grande partie de ces corps en le chauffant pendant cinq heures vers 300° dans le vide d'une trompe à eau, et le métal ainsi obtenu donne alors un rendement brut d'environ 50 %. Mais le départ de la réaction est plus capricieux, et la résinification plus importante augmente considérablement les difficultés de purification.

Mode opératoire

Dans une conserve de Pyrex de 500 cc., chauffée à petite flamme sur une toile métallique, on place 157 gr. 5 (1 mol. gr.) d'o-chloronitrobenzène et 40 gr. de sable fin ou de quartz pulvérisé. La conserve est munie d'un bouchon traversé par un agitateur à pales, un thermomètre et un tube de 15 mm. de diamètre et environ 20 cm. de long, destiné à l'addition de cuivre. On élève la température jusque vers 230° et l'on met l'agitateur en marche.

On ajoute alors par petites portions, 170 gr. de poudre de cuivre du commerce. Chaque addition provoque une élévation de température, et l'on règle le chauffage de manière que la température moyenne se maintienne entre 230 et 235°. L'addition dure environ 2 heures. Quand tout le cuivre est ajouté, on continue l'agitation pendant 45 minutes, en maintenant la température entre 240 et 245° et en veillant soigneusement à ce qu'elle ne dépasse pas cette valeur, ce qui amènerait une réaction exothermique impossible à maîtriser et aboutissant à la décomposition totale du produit.

On laisse alors la température descendre en maintenant l'agitation. Quand le thermomètre est aux environs de 130°, et avant que le mélange ne se prenne en masse par la cristallisation du dinitro-diphényle, on ajoute par petites portions 300 cc. de toluène bouillant. On laisse digérer 15 minutes à l'ébullition, toujours avec agitation, puis filtre bouillant à la trompe. Le précipité replacé dans la conserve, est additionné de 100 cc. de toluène, le mélange porté à l'ébul-

lition avec agitation, et la solution filtrée ajoutée à la solution primitive. Cette opération est recommencée avec encore 100 cc. de toluène. La solution est alors concentrée et abandonnée à la cristallisation pendant une nuit. Les cristaux obtenus, filtrés à la trompe, lavés avec quelques cc. d'acétone, essorés et desséchés, pèsent 79 gr.

De la solution-mère, on peut retirer encore 12 gr. 5 de produit moins pur, soit en tout 91 gr. 5 (rendement brut 75 %).

Les produits bruts sont dissous dans l'alcool et décolorés trois fois au noir animal, puis la solution concentrée est abandonnée à la cristallisation. On obtient ainsi 84 gr. 5 (rendement 69 %) de cristaux jaune très clair de dinitro 22' diphényle fondant à 127°.

Diamino 22' diphényle

Nous avons essayé le mode opératoire de St. Von Niementovski (3). Mais, si les rendements étaient à peu près ceux de l'auteur, en revanche l'amine était très impure, et la cristallisation de la solution éthérée résultant de l'extraction était parfois impossible. Nous avons donc cherché à obtenir directement une amine plus pure. Pour cela, la réduction achevée, nous ajoutons un excès d'acide chlorhydrique à la solution et nous la concentrons au bain-marie, sous vide. Le chlorostannate d'amine précipite alors à l'état cristallisé, et la majeure partie des impuretés restent en solution et sont éliminées par une filtration suivie d'un lavage à l'acide chlorhydrique. La décomposition du chlorostannate par une lessive de soude donne ainsi après extraction à l'éther, une solution qui cristallise spontanément par concentration et abandonne l'amine presque pure.

Mode opératoire

48 gr. 8 (2/10 mol. gr.) de dinitro 22' diphényle finement pulvérisés sont placés dans un ballon d'un litre et mouillés avec 20 cc. d'alcool. On ajoute alors 225 cc. d'acide chlorhydrique de densité 1,18, puis 80 gr. d'étain en grenaille, munit le ballon d'un réfrigérant ascendant et chauffe légèrement jusqu'au départ de la réaction, qu'on laisse ensuite se poursuivre d'elle-même. Quand la réaction se calme, on ajoute 25 cc. d'acide chlorhydrique de densité 1,18 et chauffe encore une demi-heure pour la parfaire.

La solution obtenue est concentrée par ébullition au bain-marie sous le vide de la trompe à eau. Le sel double d'amine et d'étain précipite à l'état cristallin. On le filtre, le lave à l'acide chlorhydrique et l'essore. Il est ensuite dissous dans très peu d'eau et la solution obtenue versée peu à peu avec agitation dans 500 cc. de lessive de soude à 20 %. Une partie de l'amine surnage la solution. On extrait en quatre fois avec 200 cc. d'éther à chaque fois. La solution obtenue, desséchée 24 heures sur le sulfate de soude, est concentrée par distillation, puis abandonnée à la cristallisation. On obtient ainsi 34 gr. 2 de cristaux (rendement brut 93 %), que l'on recristallise dans le minimum d'alcool bouillant, ce qui donne finalement 32 gr. 5 de diamino 22' diphényle fondant à 81° (rendement 88 %).

De la solution séparée des cristaux de sel double, on peut encore retirer une certaine quantité d'amine, mais très impure et incristallisable.

Bis (bromo mercurate de diazonium) 22' diphényle

On sait que Griess (7) avait montré qu'il est possible d'obtenir la substitution du groupe diazonium par le brome en décomposant par la chaleur le bromo platinite de diazonium dilué par du carbonate de soude. Schwechten (6) a utilisé le bromo-mercurate de diazonium dilué par le bromure de potassium, et il a montré que l'on pouvait ainsi obtenir la substitution avec d'excellents rendements dans certains cas où les méthodes classiques échouent. En particulier, il a ainsi obtenu le passage du diamino 22' diphényle au dibromo correspondant avec un rendement de 80 %. Nous avons suivi sa technique à peu de chose près.

Dans la préparation du bromo-mercurate de potassium, il est nécessaire de dissoudre tout d'abord le nitrate mercurique dans le minimum d'eau acidulée par l'acide nitrique pour éviter l'hydrolyse. La solution ainsi obtenue est alors versée peu à peu, en agitant, dans une solution saturée de bromure de potassium, et l'on obtient ainsi un liquide parfaitement clair et sans précipité. Si l'on tente de dissoudre directement le nitrate mercurique dans la solution de bromure de potassium, la dissolution est lente et difficile, par suite de l'hydrolyse superficielle du nitrate mercurique. Elle est, de plus, accompagnée de réactions secondaires, qui aboutissent à la formation d'un précipité rouge brun insoluble, vraisemblablement constitué par des bromures basiques analogues aux chlorures basiques que donne l'action des lessives alcalines sur les solutions de chlorure mercurique.

Mode opératoire

La solution de bis diazoïque est obtenue en diazotant la suspension de 18 gr. 4 de diamine dans 700 cc. d'eau et 70 cc. d'acide sulfurique par une solution saturée de nitrite de soude jusqu'à bleuissement persistant du papier iodoamidonné. La température est maintenue à 2-3° et le mélange agité au moyen d'un agitateur de Witt.

La solution claire obtenue est versée à travers un filtre à plis contenant quelques morceaux de glace, dans la solution refroidie de bromomercurate de potassium obtenue de la manière suivante :

72 gr. de nitrate mercurique sont dissous dans un petit volume d'eau additionné de la quantité d'acide nitrique nécessaire pour éviter l'hydrolyse. On l'ajoute en agitant à une solution saturée de bromure de potassium contenant 250 gr. de sel.

L'addition de la solution de sel de diazonium provoque la formation immédiate d'un précipité jaune clair, caséux, qui occupe tout le volume de la solution.

On filtre alors dans un entonnoir de Büchner de 25 cm., lave le précipité à l'eau, puis à l'acétone, et l'abandonne ensuite à la dessiccation dans le vide sulfurique en le protégeant soigneusement de la lumière. Après parfaite dessiccation, on obtient 106 gr. 4 de précipité, soit un rendement sensiblement théorique (calculé 106 gr. 8).

Le bromo mercurate est stable à l'état humide, mais une fois desséché, il devient très sensible à l'action de la lumière qui le décompose superficiellement et le colore en vert-bleu. Ce produit de décomposition est soluble dans l'acétone, ce qui permet d'en débarrasser facilement le bromo mercurate.

Le bromo mercurate se décompose par chauffage à des températures supérieures à 150°. Dans le vide, à l'abri de la lumière, il ne présente par de traces de décomposition même après plusieurs jours à la température ordinaire.

Dibromo 22' diphényle

Schwechten obtient le bromure organique en provoquant la décomposition du bromo mercurate instable, mélangé à du bromure de potassium pour ralentir la réaction. Il avait remarqué que le remplacement du bromure de potassium utilisé comme diluant par du chlorure donne un bromure organique contenant une certaine proportion de chlorure. Il semblait donc résulter de cette observation que le sel minéral ajouté n'agissait pas seulement comme diluant, mais participait à la réaction de décomposition.

Pour vérifier ce point, nous avons tout d'abord effectué la décomposition en suivant exactement la méthode de Schwechten, et nous avons retrouvé sensiblement ses rendements. Mais nous avons ensuite remplacé le bromure de potassium par de la poudre de quartz finement pulvérisée (passant au tamis 120), et ce mode opératoire, que nous décrivons plus bas, nous a donné exactement les mêmes rendements que le mode opératoire original.

Ce résultat montre donc nettement que le sel solide ajouté par Schwechten joue uniquement le rôle de diluant sans intervenir dans la décomposition.

Au point de vue pratique, nous avons remplacé le tube de décomposition de 1 m. 20 de long utilisé par Schwechten, par un tube à essais de grand diamètre en Pyrex. Le nombre d'opérations à effectuer est ainsi augmenté, mais en revanche la récupération du produit de la réaction est plus facile, les chances de rupture plus faibles, et les pertes en cas de rupture moins importantes.

Mode opératoire

51 gr. 2 de bromo mercurate parfaitement sec et finement pulvérisé sont additionnés de 100 gr. de quartz passant au tamis 120, et les deux poudres intimement mêlées. Ce mélange est décomposé par petites portions dans un tube à essais en Pyrex de 15 mm. de diamètre et 200 mm. de long, muni d'un bouchon traversé par un tube à dégagement de grand diamètre qui débouche dans un ballon à distiller de un litre. Le produit obtenu, pulvérisé, est extrait trois fois par 200 cc. d'alcool bouillant à chaque fois. La solution, concentrée, est ensuite bandonnée à la cristallisation. Les cristaux obtenus sont alors agités avec une solution chaude de bromure de potassium : ils fondent et sont débarrassés du bromure mercurique qu'ils contenaient. On les reprend par l'éther, décolore la solution par le noir nimal, laisse cristalliser.

Le produit obtenu est recristallisé une dernière fois dans l'alcool méthylique, qui dépose 24 gr. 8 (rendement 79 %) de cristaux parfaitement blancs de dibromo 22' diphényle fondant à 81°.

§ 2. — *Préparation du dibromo 33' diphényle.*

La préparation des dérivés disubstitués en 33' du diphényle peut être envisagée soit à partir d'un halogénure benzénique ou d'une aniline méta substitués, que l'on condense par les méthodes d'Ullmann; soit à partir de la diacétyl benzidine, dans laquelle les substitutions se font en 33'.

La condensation du bromiodobenzène par la poudre de cuivre a donné à Ullmann un rendement de 50 % en dibromo 33' diphényle (8), ce qui est faible si l'on tient compte de la difficulté de préparation du m. bromiodobenzène.

On pourrait tenter de préparer le dinitro 33' diphényle par cette méthode : mais la stabilité d'un atome d'halogène en méta d'un groupe nitro est telle qu'Ullmann lui-même ne paraît pas l'avoir essayé.

L'autre méthode de synthèse du noyau diphenylique due à Ullmann consiste à verser une solution de chlorure cuivreux dans une solution de sel de diazonium, c'est-à-dire à suivre le mode opératoire inverse de celui de la réaction de Sandmeyer. Ullmann et Frentzel (9) ont ainsi obtenu le dinitro 33' diphényle avec un rendement de 87 %, et cette synthèse est décrite dans plusieurs ouvrages classiques.

Nous avons donc essayé cette méthode, en suivant exactement le mode opératoire indiqué, et nous avons seulement obtenu du chloronitrobenzène et des goudrons. Les auteurs ne précisant ni la température à laquelle ils effectuaient la réaction, ni la concentration des réactifs, nous avons fait varier méthodiquement ces deux facteurs. Nous avons ainsi obtenu des rendements en m chloronitrobenzène

variant de 10 à 50 %, mais en aucun cas nous n'avons pu séparer de dinitro 33' diphényle. Nous avons également essayé la modification que Von Nientovski (3) avait apportée à la méthode d'Ullmann dans la préparation du dinitro 22' diphényle : elle nous a donné 60 % de m. chloronitrobenzène, mais pas de trace de dinitro 33' diphényle. Nous avons d'ailleurs trouvé ensuite que Dennett et Turner (9), en tentant la même préparation, avaient obtenu « d'excellents rendements » en m. chloronitrobenzène, mais pas de dinitro 33' diphényle.

Nous avons alors envisagé les méthodes de synthèse partant de la benzidine. Le sulfate de benzidine se substitue généralement en 22', la diphtalylbenzidine en 23', la diacétylbenzidine en 33'. Les méthodes de substitutions existantes nécessitant généralement le blocage de la fonction amine, nous avons donc tout d'abord préparé la diacétyl N N' benzidine. Cette préparation a été effectuée par la méthode de Strakosch (10) quelque peu modifiée.

Diacétylbenzidine

Par chauffage de la benzidine en solution acétique, on obtient après un certain temps un précité insoluble de diacétylbenzidine qui s'amasse au fond du ballon, gêne l'ébullition qui ne se produit plus que par violents soubresauts, et arrive rapidement à se pyrogéner. Il est donc préférable de séparer de temps à autre ce précipité par une rapide filtration sous vide, et de remettre la solution filtrée en réaction. Mais, vers la fin de l'opération, on aurait alors un acide fortement dilué par l'eau provenant de la réaction, et l'acétylation se ralentirait considérablement et resterait incomplète. On doit donc munir le ballon d'acétylation d'une colonne Vigreux et d'un réfrigérant descendant, et régler la distillation de manière à éliminer la majeure partie de l'eau produite. Avec ces perfectionnement, nous avons pu porter le rendement de l'acétylation de 82 % à 93 %.

Mode opératoire

184 gr. de benzidine du commerce, recristallisée deux fois dans l'alcool, et fondant alors à 128°, sont dissous dans 300 cc. d'acide acétique dans un ballon d'un litre muni d'une colonne à fractionnement et d'un réfrigérant descendant. Le ballon est chauffé sur toile métallique, de manière que les vapeurs d'acide acétique atteignent le milieu de la colonne à fractionnement. Après une demi-heure de chauffage, la diacétylbenzidine commence à précipiter. Bientôt sa quantité augmente et le liquide ne bout plus que par soubresauts. Au moment où ces soubresauts deviennent trop violents et où l'on peut craindre la pyrogénéation du précipité, le contenu du ballon est filtré chaud sous vide, le précipité lavé

avec 50 cc. d'acide acétique bouillant, le filtrat et l'acide de lavage replacés dans le ballon et l'opération continuée. On élève alors le chauffage de manière à éliminer peu à peu l'eau formée. On répète encore la filtration deux fois, réunit les trois précipités, les remet en suspension dans l'acide acétique pur, chauffe le mélange à l'ébullition en agitant et filtre chaud. La diacétylbenzidine ainsi obtenue est sensiblement pure. On la place dans le vide en présence d'une quantité pesée de benzidine, qui la débarrasse de l'excès d'acide acétique qu'elle retient en donnant de l'acétate de benzidine qui peut être utilisé dans une préparation ultérieure.

On obtient ainsi 249 gr. 5 de diacétylbenzidine, soit un rendement de 93 %, en fines aiguilles ne fondant pas à 310°, insolubles dans tous les solvants usuels.

La bromuration de la diacétylbenzidine a été décrite par Levinstein (11). Cet auteur traitait la diacétylbenzidine en suspension dans l'eau, en présence de fer, par un courant d'air chargé de vapeurs de brome. Dans une autre méthode, il ajoutait un mélange de bromure et d'hypobromite alcalins à une suspension de diacétylbenzidine dans l'acide sulfurique dilué. Il désacétylait ensuite le produit obtenu, qu'il considérait comme la dibromo 33' diacétylbenzidine, par chauffage dans l'acide sulfurique à 50 %.

Nous avons étudié successivement les deux méthodes de Levinstein.

Dans chacune d'elles, la bromuration fait passer la couleur de la poudre en suspension du gris au vert foncé. Dans l'emploi du brome gazeux, on remarque qu'une molécule de diacétylbenzidine fixe sensiblement quatre atomes de brome, sans libérer de quantités appréciables d'acide bromhydrique.

L'action de l'acide sulfurique sur le produit obtenu donne, si le chauffage est suffisant, une solution brun foncé. Cette solution diluée par l'eau après refroidissement donne un précipité d'où les lessives alcalines libèrent une base noire et impure, fondant vers 104°.

Mais, si l'on tente de désacétyler le produit initial par l'alcool et l'acide chlorhydrique, on obtient une certaine quantité de benzidine, mais pas de dibromobenzidine fondant à 104° d'après Levinstein.

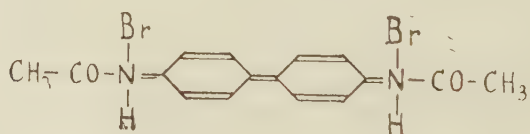
Nous avons également essayé de bromer la diacétylbenzidine en ajoutant une solution aqueuse de brome et de bromure de potassium à une suspension aqueuse de diacétylbenzidine ; on constate encore l'addition facile, à froid, de quatre atomes de brome par molécule de diacétylbenzidine. Le produit vert obtenu présente les mêmes propriétés que celui donné par les méthodes de Levinstein.

On obtient encore la fixation de quatre atomes de brome par molécule de diacétylbenzidine, avec formation d'un complexe d'addition vert, lorsqu'on place de la diacétylbenzidine finement pulvérisée en présence de vapeurs de brome en excès dans un dessiccateur : l'augmentation de poids est sensiblement l'augmentation calculée. La benzidine elle-même se comporte d'une manière identique.

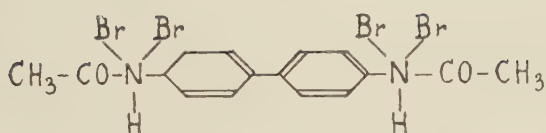
Si l'on traite la diacétylbenzidine, finement pulvérisée, en suspension dans l'acide acétique, par la quantité théorique de brome dissous dans l'acide acétique, on constate, au fur et à mesure de l'addition du brome, un virage progressif de la coloration de la diacétylbenzidine, qui passe du gris au vert foncé. A froid, elle conserve indéfiniment cette coloration, mais le chauffage au bain-marie bouillant la fait passer au jaune verdâtre clair. Le précipité jaune clair ainsi obtenu passe de nouveau au vert s'il est jeté dans un excès d'eau.

Si l'on dissout ce précipité par un chauffage assez court dans l'acide sulfurique à 50 %, la solution obtenue donne par dilution un précipité gris perle. Traité par les lessives alcalines, ce précipité reste inchangé sans libérer de dibromobenzidine. Mais si l'on prolonge le chauffage plus longtemps après la dissolution, le précipité obtenu par dilution libère alors la dibromobenzidine par action des bases.

D'après ces observations, nous pensons que le produit initial dû à l'action du brome ou du mélange bromurant n'est pas constitué par le dibromo 33' diacétylbenzidine, mais par un produit d'addition de nature quinonique ou mériquinonique, analogue aux complexes observés par Wieland (12) dans la bromuration des amines. Ce composé serait le résultat de l'addition de brome sur les valences supplémentaires de l'azote, et le renforcement des valences partielles par la structure du noyau diphenylique explique la facilité de cette addition, qui est telle que la benzidine absorbe le brome comme un corps non saturé. Nous lui donnerons donc la formule



Par chauffage, ce composé fixe une nouvelle molécule de brome en perdant la forme quinonique et la coloration



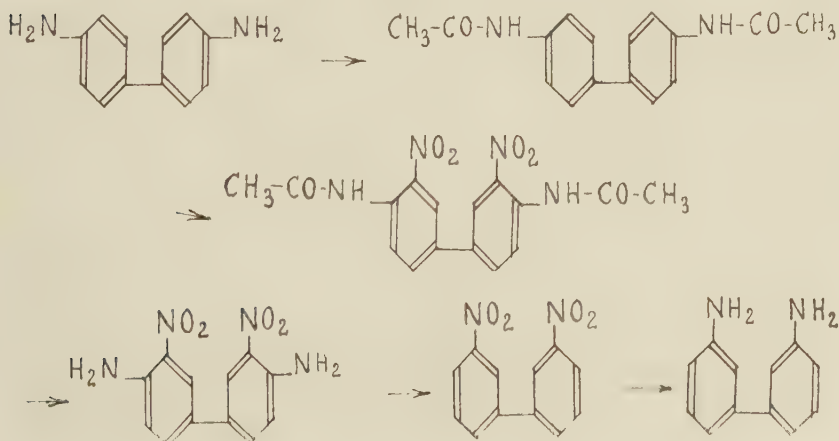
Le corps ainsi obtenu constitue un bromhydrate d'amine bromylée. Deux atomes de brome sont fixés par des liaisons ioniques et au contact de l'eau ce corps repasse à l'état diquinonique et se recolore.

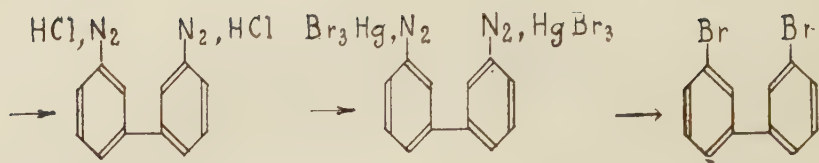
La dissolution dans l'acide sulfurique transforme le bromhydrate en sulfate, puis provoque la migration des atomes de brome dans le noyau. On obtient alors la dibromodiacétylbenzédine. Un chauffage plus prolongé aboutit à la désacétylation avec formation de la base bromée.

Malheureusement, cette base est très instable et fortement oxydable. Malgré de nombreuses tentatives de désamination, soit par l'action de l'alcool absolu sur le sulfate de diazonium, soit par l'action de l'alcool absolu sur le sulfate de diazonium, soit par l'action du stannite de soude sur ce même sel de diazonium, il ne nous a pas été possible de la transformer en dibromo 33' diphenyle. Après de nombreux échecs, nous avons dû abandonner ce mode de préparation.

Nous avons alors décidé de préparer le dibromo 33' diphenyle par l'intermédiaire du dinitro correspondant. Toutes les réactions utilisées dans cette synthèse étaient connues et cette méthode, quoique plus longue que la précédente, devait certainement nous conduire au résultat.

Nous avons donc préparé le dibromo 33' diphenyle par la suite de réactions :





La préparation de la diacétylbenzidine a déjà été décrite. Nous allons exposer la préparation de la dinitro 33' diacétylbenzidine.

Dinitro 33' diacétyl N N' benzidine

Strakosch (10) et ensuite Brunner et Witt (13) l'ont obtenue en dissolvant la diacétylbenzidine dans dix fois son poids d'acide nitrique de densité 1,49 refroidi vers 0°. Le corps obtenu par saponification a été considéré pendant un certain temps comme la dinitro 35' benzidine, car il était différent du dérivé obtenu à partir de la diphtalylbenzidine, que l'on considérait comme le dérivé 33'. Mais Bell et Kenyon (14), puis Clemon et Smith (15) ont montré que la nitration de la diphtalylbenzidine se fait dans les positions 23', et celle de la diacétylbenzidine en 33'. La rotation gênée des noyaux benzéniques du diphenyle autour de la liaison commune qui aurait expliqué l'existence des dérivés 35' différents des dérivés 33' n'existe pas dans le cas général et n'a été observée que lorsque les positions 2 et 2' sont simultanément occupées par des groupements ayant une interaction importante.

D'ailleurs, le fait que la dinitrobenzidine que nous avons préparée par nitration de la diacétylbenzidine nous a permis de préparer le dibromo 33' diphenyle obtenu d'autre part par Ullmann à partir du m-bromoiodobenzène, confirme les résultats des auteurs cités plus haut sur la constitution de ce corps.

La méthode de Strakosch a l'inconvénient de nécessiter un important excès d'acide nitrique fumant, qui est dégradé dans la dilution ultérieure. Nous avons essayé de nitrer la diacétylbenzidine, en solution dans l'acide sulfurique à 66° Bé, à la température ordinaire, par addition de la quantité théorique de nitrate de potassium. Le produit a été ensuite désacétylé en étendant la solution de son volume d'eau et chauffant le mélange obtenu. Mais le corps ainsi obtenu s'est montré difficile à purifier. Il en effet insoluble dans les solvants usuels, et par extraction au moyen de divers solvants, nous avons seulement pu obtenir un composé fondant à 240°, le point de fusion de la dinitro 33' benzidine cherchée étant de 280°. Nous avons donc abandonné

cette méthode, et nous avons repris la méthode de Strakosch, dans laquelle nous avons cherché à diminuer la consommation d'acide nitrique fumant. Après une série d'essais, nous avons réussi à mettre au point un mode opératoire qui, tout en conservant les rendements de Strakosch, réalise une économie d'acide nitrique fumant de plus de 60 %.

La méthode que nous décrivons ci-dessous permet ce résultat grâce à la température notablement plus basse à laquelle s'effectue la réaction.

Mode opératoire

100 cc. d'acide nitrique de densité 1,49 sont refroidis à -14° dans un ballon entouré d'un mélange réfrigérant. On ajoute par petites portions, et en agitant à chaque addition, 26 gr. 8 de diacétyl benzidine finement pulvérisée. On n'effectue une nouvelle addition que quand la précédente est complètement dissoute et que la température est redescendue au-dessous de -12° . L'addition dure environ 45 minutes. Quand elle est finie, on laisse la réaction se parfaire pendant 15 minutes vers -10° , en agitant de temps à autre. On verse ensuite la solution, par petites portions, dans deux litres d'eau refroidie vers 2 à 3° , par addition de glace, et l'on agite à chaque addition. On laisse reposer pendant trois heures afin de permettre au précipité de se rassembler en grains de dimensions suffisantes pour ne pas colmater le filtre, puis on filtre sous vide. Le précipité est lavé d'abord à l'eau froide, puis à l'eau bouillante, et placé à dessécher dans le vide sulfurique. On obtient par recristallisation dans l'alcool 34 gr. 5 (rendement 95 %) de dinitro 33' diacétylamino 44' diphenyle, poudre jaune serin fondant à 310° .

Dinitro 33' benzidine

La désacétylation a été effectuée par la potasse alcoolique suivant les indications de Brunner et Witt (13). L'opération est assez délicate, car elle comporte deux facteurs critiques : la concentration de la lessive alcoolique de potasse, et la durée de réaction. Une lessive trop étendue ou une durée de réaction trop faible aboutit à une saponification incomplète. Une lessive trop concentrée ou une durée de réaction trop longue provoque une décomposition partielle de l'amine libérée. Le mode opératoire suivant est celui qui nous a donné les meilleurs résultats.

Mode opératoire

35 gr. 8 de dinitro 33' diacétylbenzidine sont mis en suspension dans 50 cc. d'alcool et la suspension ajoutée avec agitation à une solution de 16 gr. de potasse dans 100 cc. d'eau. Le mélange est chauffé au bain-marie au-dessous de 50° . Il se colore en rouge sang. On agite de temps à autre pendant 45 minutes, puis le mélange est jeté dans un litre d'eau froide, le précipité filtré à la trompe est lavé plusieurs fois à l'eau bouillante.

On obtient ainsi 26 gr. de dinitro 33' benzidine (rendement 95 %) en poudre cristalline rouge vif, fondant à 275°. Par recristallisation dans un mélange d'alcool et de phénol, l'amine peut être purifiée. Elle fond alors à 281° (bloc Maquenne).

Dinitro 33' diphenyle

La méthode utilisée est celle de Brunner et Witt (13) dont les indications sont un peu concises. Une série d'essais nous a permis de mettre au point un mode opératoire que nous décrivons plus bas, et qui nous a donné toute satisfaction.

Le volume total du liquide utilisé dans la diazotation de l'amine ne peut varier que dans d'étroites limites : s'il est trop faible, l'agitation est inefficace et la diazotation se fait mal ; s'il est trop élevé, la désamination nécessite une quantité trop importante d'alcool absolu.

La proportion d'eau et d'acide sulfurique est également critique. Si la quantité d'eau est insuffisante, l'acide nitreux se dissout dans l'acide sulfurique et la diazotation n'a pas lieu ; si elle est trop élevée, le sulfate d'amine est hydrolysé, ce qui entrave également la réaction.

Enfin, la quantité d'alcool que nous indiquons est une quantité minima au-dessous de laquelle le rendement baisse rapidement, avec production de produits secondaires de nature phénolique.

Mode opératoire

27 gr. 4 de dinitro 33' benzidine finement pulvérisée sont dissous par agitation dans 150 cc. d'acide sulfurique de densité 1.84. On ajoute alors par petites portions, en agitant et refroidissant, 140 cc. d'eau qui précipitent le sulfate d'amine en une bouillie café au lait. On refroidit au-dessous de 10° et ajoute par petites portions et en agitant mécaniquement 14 gr. de nitrite de soude solide. Il se forme une mousse rouge qui, vers la fin de la diazotation, vire au jaune. Quand une goutte de solution jetée dans l'eau ne donne plus de précipité rouge d'amine non transformée, on verse le produit de la réaction dans 1.500 cc. d'alcool absolu. Il se forme un précipité jaune. Le mélange est alors placé sur un bain-marie froid et la température élevée progressivement jusque vers 60°, et maintenue jusqu'à ce que le dégagement gazeux soit très atténué. La solution obtenue est alors versée dans 3 litres d'eau froide. On obtient un précipité jaune. On filtre sous vide, lave à l'eau froide, puis à l'eau bouillante. Après recristallisation dans l'alcool, on obtient 20 gr. 8 (rendement 85 %) de dinitro 33' diphenyle fondant à 200°.

Diamino 33' diphenyle

Brunner et Witt (13) réduisaient le dinitro soit par l'étain et l'acide chlorhydrique, soit par le chlorure stanneux et l'acide chlorhydrique, et séparaient ensuite le sel stannique par l'hydrogène sulfuré.

Ces méthodes ne leur donnaient d'ailleurs qu'un produit très impur, d'où ils ne pouvaient séparer la diamine pure que par l'intermédiaire de son dérivé diacétylé.

Nous avons étudié ces deux méthodes. Dans les deux cas, la précipitation de l'étain par l'hydrogène sulfuré devient très incommode lorsque l'on traite une quantité quelque peu importante de produit, et donne une amine très impure.

Nous avons essayé de séparer l'étain en le transformant en stannate par un excès de soude. Mais, en présence de soude en excès l'amine est fortement oxydée, et l'on obtient un produit très impur avec des rendements dérisoires.

Nous avons alors essayé de précipiter l'étain à l'état d'oxyde stannique par l'ammoniaque, et d'extraire l'amine de la solution et du précipité par l'éther. L'ammoniaque étant très peu dissociée en présence des quantités importantes de chlorure d'ammonium présentes dans la solution, un calcul approximatif montre que le pH du milieu est certainement très inférieur à 9. Il en résulte que les phénomènes d'oxydation seront beaucoup moins à redouter.

En fait, ce procédé nous a permis de séparer l'amine avec un bon rendement. Malheureusement, les solutions éthérées obtenues par l'extraction étaient toujours incristallisables, et l'amine ne pouvait pas être purifiée.

Afin d'obtenir des solutions cristallisables, nous avons été amené à opérer une première purification sur le produit brut de la réduction. Pour cela, la solution obtenue a été concentrée dans le vide jusqu'à cristallisation du sel double, qui a été filtré, lavé à l'acide chlorhydrique et redissous ensuite dans l'eau. Cette cristallisation nous a permis de séparer la majeure partie des impuretés, et les solutions éthérées d'amine obtenues dans l'opération ultérieure ont cristallisé spontanément avec la plus grande facilité, surtout dans les essais effectués avec le chlorure stanneux. C'est pourquoi nous avons finalement adopté le mode opératoire suivant :

Mode opératoire

24 gr. 4 de dinitro 33' diphényle sont mouillés avec 100 cc. d'alcool, puis additionnés de 80 gr. de chlorure stanneux technique dissous dans 80 cc. d'acide chlorhydrique de densité 1,18. On aide la réaction par un léger chauffage sous réfrigérant ascendant. Quand une prise d'essai se dissout en clair dans l'eau, la solution est filtrée sur coton de verre, additionnée de 10 cc. d'acide chlorhydrique de densité 1,18, et concentrée dans le vide, au bain-marie, jusqu'à ce que l'on obtienne une abondante précipitation de sel double que l'on filtre, lave avec un

peu d'acide chlorhydrique et essore. Les cristaux sont alors redissous dans le minimum d'eau, et la solution obtenue additionnée d'un excès d'ammoniaque. La solution et le précipité sont alors extraits cinq fois par 100 cc. d'éther à chaque fois, la solution étherée obtenue est desséchée sur du sulfate de soude, filtrée et concentrée par distillation.

Elle abandonne par cristallisation 14 gr. 2 (rendement 77 %) de diamino 33' diphényle fondant à 88°. Par recristallisation dans l'alcool, on obtient l'amine pure fondant à 93°.

Bis (bromomercurate de diazonium) 33' diphényle

A notre connaissance, le passage du diamino 44' diphényle au dibromo correspondant n'avait pas encore été réalisé. Mais, la méthode de Schwechten ayant été appliquée aux diamino diphényles en 22' et 44', nous avons jugé intéressant de l'étudier dans le cas du diamino 33'.

La préparation du sel double a été effectuée suivant un mode opératoire identique à celui qui a été suivi dans la préparation du composé 22', jusqu'à la dessiccation exclusivement. En effet, en tentant de dessécher le sel double obtenu à partir du diamino 33' dans le vide sulfurique, nous avons constaté une décomposition progressive, avec libération de brome. Le sel double prenait ainsi peu à peu une consistance gommeuse, élastique. Un lavage par l'acétone dissout le produit de décomposition et abandonne le sel double restant à l'état cristallin, mais avec une perte notable. Placé de nouveau dans le vide à l'abri complet de la lumière, le sel double se décompose à nouveau. Pour éviter cette décomposition, la dessiccation doit être effectuée sous la pression atmosphérique.

Le sel double est également décomposé par la lumière qui le colore en brun avec formation d'un produit gommeux et élastique. Par chauffage vers 80°, il se décompose quantitativement en libérant du dibromo 33' diphényle. Ce sel double est donc beaucoup moins stable que les sels doubles dérivés des diamines en 22' et 44', qui ne se décomposent guère au-dessous de 150 à 200°.

Ce fait s'explique facilement si l'on admet que le groupe diazonium est généralement stabilisé par conjugaison de sa triple liaison avec un état quinonique du noyau aromatique qui le porte. Dans le cas présent, comme nous l'avons fait observer, la forme quinonique qui stabiliserait le substituant n'existe pratiquement pas. Il en résulte que la stabilité du groupe diazonium est considérablement plus faible que dans les dérivés aromatiques ordinaires.

A partir de 18 gr. 4 de diamine, nous avons obtenu 98 gr. de sel double desséché, soit un rendement de 93 %.

Dibromo 33' diphényle

Nous avons utilisé comme diluant du sel double dans la décomposition, soit le bromure de potassium, soit le quartz pulvérisé : les deux donnent des résultats tout à fait analogues. Le chauffage du sel double doit être rapide. En effet, une légère élévation de température, insuffisante pour provoquer la décomposition rapide avec formation de dibromo 33' diphényle, provoque une décomposition lente avec production de la matière à consistance élastique signalée plus haut.

Mode opératoire

106 gr. 8 de sel double sec sont mélangés à 200 gr. de bromure de potassium finement pulvérisé et desséché, et le mélange est traité comme dans le cas de la préparation du dibromo 22'. Le produit obtenu est traité au bain-marie bouillant par 500 cc. d'eau et l'insoluble, desséché, est épuisé à l'acétone. L'acétone est chassée de la solution et la masse visqueuse obtenue épuisée à l'alcool, qui dissout mieux le dibromo que les résines. La solution alcoolique, décolorée plusieurs fois au noir animal, est concentrée. Le dibromo cristallise par refroidissement. On filtre sous vide, lave à l'alcool pur, puis au mélange alcool acétone pour dissoudre les résines. On recristallise finalement dans l'alcool méthylique, ce qui donne 22 gr. 1 (rendement 71 %) de dibromo 33' diphényle fondant à 53°.

Le rendement est moins élevé que dans les autres cas par suite de l'instabilité du sel double et de la résinification importante qui en résulte, et qui augmente les difficultés de purification.

§ III. — *Diiodo 44' diphényle et dibromo 44' diphényle*

La préparation de ces dihalogénures est particulièrement simple. On peut les obtenir facilement par le remplacement des groupes aminés de la benzidine au moyen des méthodes classiques, ou, pour le chlore et le brome, par la méthode de Schwechten. On peut encore les obtenir par halogénéation directe du diphényle, et nous avons obtenu l'ioduration et la bromuration de ce carbure avec de très bons rendements.

Diiodo 44' diphényle

Nous avons obtenu ce composé par diverses méthodes. Nous avons tout d'abord essayé le mode de préparation de Willgerodt et Hilgenberg (16) : bis diazotation de la benzidine et traitement du sulfate de bis diazonium 44' diphényle par l'iodure de potassium. Le produit brut ainsi obtenu est très impur, et les auteurs cités en séparaient

le diiodo par un entraînement à la vapeur d'eau surchauffée à 300°. Cette opération est incommode et entraîne souvent des pertes. Il ne nous a pas été possible de retrouver les rendements annoncés par les auteurs : les nôtres oscillaient entre 40 et 45 %.

En remplaçant l'entraînement à la vapeur par plusieurs traitements au noir animal, en solution alcoolique, nous avons pu porter le rendement au voisinage de 60 %.

Nous avons également étudié l'ioduration du diphényle. Willgerodt et Hilgenberg (16) l'avaient obtenue par l'action de « l'iodure de soufre » en présence d'acide nitrique de densité 1,34 sur le diphényle en solution dans l'éther de pétrole, mais sans indiquer de rendement. Ils avaient d'ailleurs remarqué que l'emploi d'acide nitrique plus concentré, de densité 1,48, provoque la rupture de la molécule de diphényle et aboutit à la formation de p diiodo benzène.

P.S. Varma et Krishnamurti (17) ont obtenu le diiodo 44' diphényle par l'action de l'iode sur le diphényle en solution acétique, en présence d'acide nitrosulfurique. Leur rendement atteint 47 % (calculé en diphényle).

Nous n'avons pas repris ces méthodes, mais nous avons essayé plusieurs autres modes d'ioduration directe.

Nous avons tout d'abord étudié l'action de l'iode en solution acétique en présence de persulfate de soude. Malgré une étude méthodique de l'influence de la concentration, du mode d'addition des réactifs et de la température, nous n'avons pu obtenir de rendements dépassant 20 %, et nous avons abandonné ce procédé.

Nous avons ensuite essayé l'ioduration par l'action de l'iode et l'oxyde jaune de mercure sur une solution sulfocarbonique de diphényle. Nous avons ainsi obtenu un rendement de 30 % en diphényle (et seulement 15 % en iode).

Nous avons alors repris l'ioduration en solution acétique, mais en oxydant l'acide iodhydrique par l'acide nitrique fumant de densité 1,49 dilué dans l'acide acétique. Dans les expériences de Willgerodt et Hilgenberg, un tel acide provoquait la rupture du noyau diphényle. Mais son action sur une solution acétique, avec laquelle il est miscible en toutes proportions, est essentiellement différente de son action sur une solution dans l'éther de pétrole, qui ne peut pas le dissoudre. Il en résulte que l'emploi de l'acide acétique comme solvant permet de modérer à volonté l'action de l'acide nitrique utilisé comme oxydant.

En fait, nous avons ainsi obtenu des rendements de 71 % en diiodo 44' diphényle, fondant à 204°, et ne contenant pas de produits nitrés.

Mode opératoire

15 gr. 4 de diphényle sont dissous dans 125 cc. d'acide acétique cristallisable et la solution chauffée sous la hotte dans une fiole de Kjeldhal. D'autre part, 6 cc. d'acide nitrique de densité 1,49 sont mélangés à 25 cc. d'acide acétique cristallisable, et ce mélange ajouté par portions de 2 à 3 cc. à la solution iodurante chaude, en agitant à chaque addition. On n'ajoute une nouvelle quantité de solution nitrique que quand le dégagement de vapeurs nitreuses dû à l'addition précédente est arrêté. L'addition dure environ quatre heures. Quand elle est finie, on chauffe trente minutes pour parfaire la réaction, puis on laisse reposer la solution pendant une nuit. Les cristaux obtenus sont filtrés sous vide, lavés à l'acide acétique et recristallisés à l'alcool. On obtient ainsi 28 gr. 8 de diiodo diphényle fondant à 304° (rendement 71 %).

Dibromo 44' diphényle

Nous avons repris la méthode de Schwechten, modifiée comme nous l'avons déjà exposé à propos de la préparation du dibromo 22' diphényle. Nous avons ainsi obtenu un bisbromomercurate encore plus stable que le composé correspondant en position 22'. Sa décomposition n'est obtenue que pour un chauffage nettement plus élevé du tube à décomposition. Nous avons retrouvé, à peu de chose près (78 % au lieu de 80 %), le rendement indiqué par Schwechten, en diluant le bromomercurate soit par le bromure de potassium, soit par la poudre de quartz. Cette remarque confirme la fidélité de la méthode de Schwechten, qui, employée par des expérimentateurs différents, donne des résultats sensiblement identiques, et se montre ainsi peu sensible aux différences de manipulation.

Nous avons essayé la bromuration par la méthode de Scholl et Neovius (18) par action directe du brome sur le diphényle en solution acétique. Ces auteurs avaient obtenu un rendement de 70 %. Nous avons étudié l'effet de la variation de concentration, ce qui nous a permis de porter le rendement de 70 à 93 %. Nous avons également séparé une petite quantité de dibromo 22', mais nous n'avons pu trouver de dibromo 23'. Ces observations sont en accord avec celles de P.S. Varma et Krishnamurti (17). Ces derniers auteurs avaient obtenu un rendement de 61 % en dibromo 44', par l'action du brome sur le diphényle en solution dans le tétrachlorure de carbone, en présence de nitrite de soude qu'ils décomposaient par addition graduelle d'acide sulfurique. Ils avaient séparé de petites quantités de dibromo 22', mais ne mentionnaient pas la présence de dibromo 23'.

Mode opératoire

46 gr. 2 (3/10 mol. gr.) de diphényle sont dissous dans 250 cc. d'acide acétique cristallisable dans une fiole de Kjeldhal. 46 cc. de brome sont mélangés à 50 cc. d'acide acétique cristallisable. La solution de brome est ajoutée par petites portions et en agitant à la solution de diphényle. Il se produit un léger échauffement et, au bout de quelques minutes, on aperçoit de grandes aiguilles dans la solution. On chauffe alors de manière à obtenir un dégagement gazeux tranquille. On reçoit les vapeurs d'acide bromhydrique au-dessus d'une petite quantité d'eau contenue dans un flacon. Le chauffage est continué pendant cinq heures, et augmenté au fur et à mesure que le dégagement gazeux se ralentit. Finalement, la solution s'éclaircit, et tout dégagement gazeux cesse. On laisse reposer pendant une nuit. On observe alors une abondante cristallisation en aiguilles. Les cristaux sont filtrés sous vide, lavés avec quelques cc. d'acide acétique, placés à désolvatiser dans le vide en présence de soude. On obtient ainsi 89 gr. de produit brut (rendement brut 98 %). Par recristallisation dans le benzène, on obtient 84 gr. (rendement net 93 %) de dibromo 44' diphényle fondant à 164°.

Des solutions-mères, on peut retirer 2 gr. 9 de dibromo 22' diphényle, soit un rendement de 3 %, de petites quantités de dibromo 44' et de diphényle inaltéré, mais nous n'avons pas pu mettre en évidence de dibromo 23'.

En résumé, nous avons obtenu le dibromo 22' diphényle à partir de l'oc. chloronitrobenzène avec un rendement global de 52 % ; le dibromo 33' diphényle à partir de la benzidine avec un rendement de 35 %, et le dibromo 44' à partir du diphényle avec un rendement de 93 %, ou à partir de la benzidine avec un rendement de 80 %. Le diiodo 44' diphényle a été préparé à partir du diphényle avec un rendement de 70 %, et à partir de la benzidine avec un rendement de 60 %.

BIBLIOGRAPHIE

1. — GABRIEL, *Berichte*, 1876, 9, 1407.
 2. — ULLMANN et FORGAU, *Berichte*, 1901, 34, 3803.
 3. — St Von NIEMENTOVSKI, *Berichte*, 1901, 34, 3327.
 4. — ULLMANN et BIELICKI, *Berichte*, 1901, 34, 2176.
 5. — DOBBIE, FOX et GAUGE, *Chem. Soc.*, 1911, 99, 1615.
 6. — H.-W. SCHWECHTEN, *Berichte*, 1932, 65B, 1605.
 7. — GRIESS, *Liebigs Annalen*, 1866, 137, 89.
 8. — ULLMANN, *Liebigs Annalen*, 332, 57.
 9. — ULLMANN et FRENTZEL, *Berichte*, 1905, 38, 726.
 10. — STRAKOSCH, *Berichte*, 1872, 5, 236.
 11. — LEVINSTEIN, *Centralblatt*, 1898 II, 522.
 12. — WIELAND, *Berichte*, 1907, 40, 4260.
— *Berichte*, 1910, 43, 699.
 13. — BRUNNER et WITT, *Berichte*, 1887, 20 (I), 1023.
 14. — BELL et KENYON, *J. Chem. Soc.*, Lond., 1926, 2706.
 15. — CLEMO et SMITH, *J. Chem. Soc.*, Lond., 1928, 2418.
 16. — WILLGERODT et HILGENBERG, *Berichte*, 1909, 42, 3826.
 17. — PHULDEO SAHAY VARMA et KRISHNAMURTI, *J. of the Indian Chem. Soc.*, 1937, 14, 156.
— *Chemical Abstracts*, 1936, 30, 5949.
 18. — SCHOLL et NEOVIUS, *Berichte*, 1911, 44, 1087.
-

CHAPITRE III

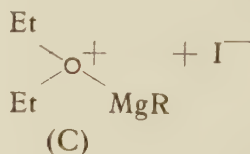
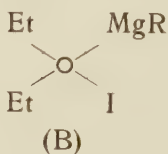
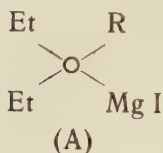
Considérations théoriques sur les organo-magnésiens

Depuis leur découverte par V. Grignard (1), les organo-magnésiens dits asymétriques ont fait l'objet d'un nombre considérable de travaux. D'une part, leurs applications pratiques ont été largement développées, et ils constituent actuellement l'une des plus puissantes méthodes de synthèse que possède l'organicien. D'autre part, leur connaissance théorique s'est progressivement approfondie, et l'on commence à voir plus clair dans les problèmes délicats que posaient leur constitution, leur formation et leurs réactions.

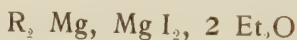
La constitution des organo-magnésiens a fait l'objet d'un grand nombre de controverses, les mécanismes élémentaires de réactions qui s'y rapportent sont assez peu satisfaisants. Nous allons montrer que, en tirant de la formule de Guignard ses conséquences logiques, c'est-à-dire en y considérant la liaison entre le radical-organique et l'atome d'oxygène comme de nature purement ionique, il est possible d'attribuer aux diverses réactions qui interviennent dans ces synthèses un mécanisme qui en rend compte d'une manière satisfaisante. D'autre part, cette conception permet d'expliquer le comportement anormal de certains magnésiens, comportement qui reste obscur avec les formules classiques. Nous allons donc exposer rapidement les raisons théoriques qui justifient cette modification de la formule de Grignard.

Dans sa formule primitive (A), Grignard admettait que l'oxygène était lié aux groupements voisins par quatre covalences. Il était cependant amené (2), pour rendre compte de la différence entre les propriétés du radical R et des radicaux éthyle dans ce complexe, à considérer la liaison R-O comme de « nature spéciale », sans préciser plus. Baeyer et Villiger, remarquant avec raison que, des quatre

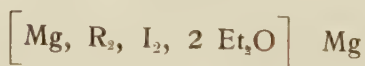
valences de l'oxygène tétravalent, l'une est toujours de nature ionique, lui opposaient la formule (B) que l'on peut encore écrire sous la forme (C) en explicitant la valence ionique :



Mais Jolibois (3) montrait que l'électrolyse des solutions de Grignard donne du magnésium à la cathode et des hydrocarbures à l'anode. Cette observation était incompatible avec les formules ci-dessus, qui ne prévoient que des anions halogènes. Il montrait en outre que la dissolution des magnésiens de Löhr dans une solution étherée d'iodure de magnésium donne des complexes dont les propriétés sont analogues aux propriétés des complexes de Grignard. Enfin, tenant compte des mesures cryoscopiques et ébullioscopiques de Blaise et de Grignard (4), qui attribuent aux magnésiens un poids moléculaire double de celui prévu par les formules ci-dessus, il proposait la constitution



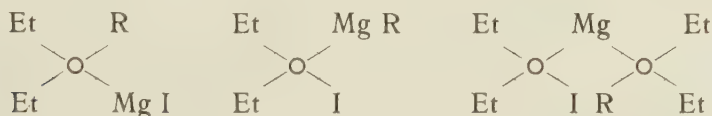
que Zelinsky (5) mettait plus tard sous la forme d'un complexe du magnésium hexacoordiné



C. Duval (6) a récemment défendu cette formule. Au moyen d'un appareil à nombres de transport original (7), il a trouvé que, dans l'électrolyse du bromure de phénylmagnésium, une partie du métal est transportée à la cathode à l'état d'ions, et une autre partie à l'anode sous une forme dissimulée. Plus récemment (8), il a préparé un organo-métallique mixte contenant à la fois du zinc et du magnésium, auquel il attribue une formule analogue à celle de Zelinsky, où il remplace par du zinc le magnésium intranucléaire.

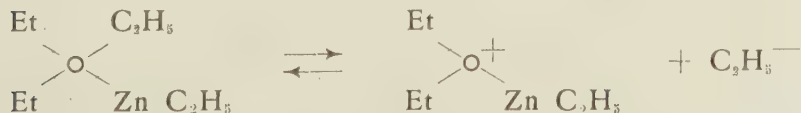
Mais, sans nier *a priori* la valeur de la formule de Zelinsky, nous pensons que les expériences qui l'appuient sont encore en nombre insuffisant pour qu'on puisse la considérer comme définitivement établie, et l'accepter dans le sens rigoureux de la systématique de Werner.

Nous admettrons plus simplement que la composition du complexe en solution est donnée par une formule analogue à celle de Grignard ou de Baeyer, contenant une ou deux molécules d'éther de constitution :



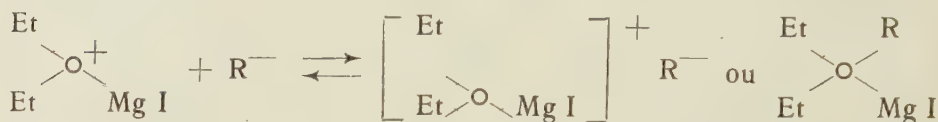
et susceptible de cristalliser de ses solutions en retenant un nombre variable de molécules d'éther de cristallisation pour donner des éthers tout à fait analogues aux hydrates que donnent même les sels alcalins. Mais, comme pour les hydrates des sels alcalins, leur obtention à l'état cristallisé ne constitue aucune preuve de leur existence en solution, et cette existence ne pourrait être établie avec quelque certitude que par des mesures précises de nombres de transport, ce qui, à notre connaissance, n'a pas encore été fait.

Il reste à choisir entre la formule de Grignard et la formule de Baeyer. Pour tous les complexes dont l'électrolyse a été étudiée, ce choix ne peut faire de doute, car les auteurs ont régulièrement observé un dépôt de magnésium à la cathode et un dégagement d'hydrocarbures à l'anode (voir par exemple, Evans et Field [9]). Ces résultats éliminent donc la formule de Baeyer, qui prévoit un dégagement d'halogène à l'anode, et permet de conserver la formule de Grignard pour tous les complexes ainsi étudiés. Ils entraînent encore comme conséquence la possibilité d'ionisation de la liaison du radical organique avec l'oxygène de l'éther oxyde. Cette tendance à l'ionisation n'est d'ailleurs pas particulière aux organo-magnésiens asymétriques, car Rodebush et Petterson (10) ont montré que, alors que le zinc diéthyle pur est un isolant, sa solution dans l'éther anhydre présente une conductivité appréciable, ce qui s'explique simplement par la formation d'un complexe dissociable que nous formulerons :



Nous tirerons toutes les conséquences théoriques que comportent ces diverses observations en admettant que, conformément aux pro-

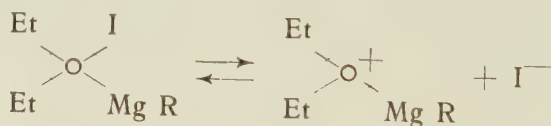
priétés générales de l'oxygène tétravalent, la liaison radical-oxygène est de nature purement ionique dans les complexes de Grignard. Nous les écrirons donc :



Les solvants où l'étude des organo-magnésiens est possible ont généralement une constante diélectrique très faible : tous les électrolytes, et en particulier les organo-magnésiens, s'y comporteront donc comme des électrolytes faibles. En effet, la formule de Fuoss (II) montre qu'un électrolyte fort (totalement dissocié en solution aqueuse), se dissociant en deux ions monovalents de rayon égal à 3,6 Angströms, aura dans l'éther une constante de dissociation de l'ordre de 10^{-6} : ce sera alors un électrolyte faible.

Dès 1931, Prévost et Kirrmann (25) considéraient les liaisons organo-métalliques en général, et organo-magnésienne en particulier, comme susceptibles de se dissocier en ions. La formule que nous proposons est donc une conséquence des vues de ces auteurs pour les organo-magnésiens en solution étherée. La seule modification introduite — la forme oxonium — ne présente pas une grande importance au point de vue de la constitution de ces solutions. Mais nous verrons plus loin que c'est dans l'interprétation des diverses réactions des solutions de Grignard que s'affirme l'utilité de cette modification.

La formule ainsi établie paraît d'une grande généralité et s'applique à tous les magnésiens normaux. On peut cependant prévoir que pour certains radicaux à faible affinité pour les électrons, le complexe ionique n'aura qu'une faible stabilité, et le magnésien se trouvera, sinon totalement, du moins en grande partie, sous une forme telle que



analogue à la formule de Baeyer, où la liaison du radical avec le magnésien sera assurée par une covalence pure. Une telle constitution entraînera pour le magnésien considéré des propriétés différentes de celles des magnésiens ordinaires.

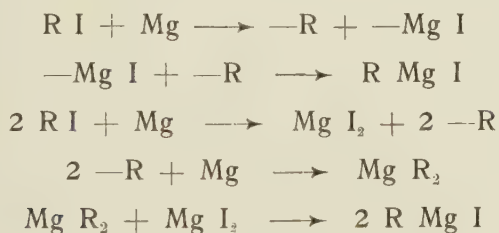
Nous rappellerons enfin que, dans toutes les formules relatives aux complexes de Grignard, il est nécessaire de tenir compte de l'équilibre entre le magnésien symétrique et le magnésien asymétrique :



comme l'ont montré W. Schlenk et Schlenk Jr. (12). La considération de cet équilibre n'introduit d'ailleurs que des complications insignifiantes dans les formules.

Nous verrons maintenant comment les formules de constitution ainsi admises permettent d'éclaircir le mécanisme de la formation des organo-magnésiens. Dans ce qui va suivre, nous représenterons un radical libre par —R et un ion par R^- .

Gilman et Brown (13) ont discuté les mécanismes de formation suivants :

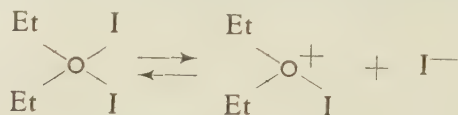


Chacun de ces mécanismes implique la formation simultanée de deux radicaux libres, donc une énergie d'activation importante.

En outre, ils ne rendent pas compte de l'action catalytique de l'éther et des halogénures de magnésium. Enfin, l'existence de radicaux libres —R aurait pour conséquence évidente une réaction de duplication plus ou moins importante qui n'est pas observée. Le mécanisme que nous allons exposer, comme tout mécanisme ionique, n'est pas sujet à ces trois critiques.

Nous considérerons tout d'abord la réaction de l'iode sur le magnésium. Cette réaction n'a pas lieu dans le benzène, même à chaud. Dans l'éther, au contraire, ou dans les mélanges de benzène et d'éther, elle a lieu dès la température ordinaire et provoque une vive ébullition de la solution. Or, les mesures magnétiques montrent que l'iode est vraisemblablement à l'état moléculaire dans le benzène, et

plus ou moins dissocié dans l'éther. Cette dissociation doit être attribuée à la formation de complexes oxoniums

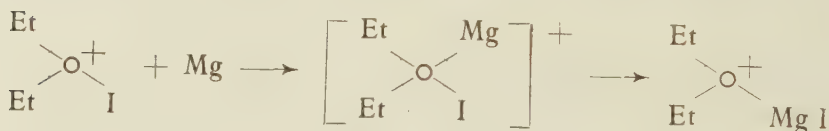


On sait que le dioxane, voisin de l'éther, donne de tels complexes que l'on peut séparer à l'état cristallisé, tel

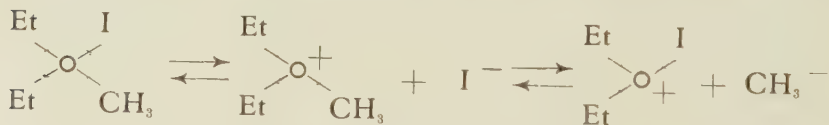


fondant à 84 degrés.

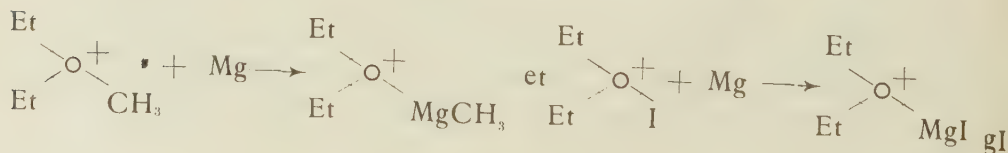
L'attaque du magnésium par l'iode, avec formation d'éthérate d'iodure de magnésium, aura lieu alors suivant le mécanisme



En ce qui concerne les halogénures organiques, on a remarqué depuis longtemps que certains, comme l'iodure de méthyle, l'iodure et le bromure d'éthyle, attaquent spontanément le magnésium en présence d'éther. D'autres, et la plupart des bromures aromatiques sont dans ce cas, ne l'attaquent qu'après amorçage par l'iode, le brome, ou le bromure d'éthyle. D'autre part, on a remarqué que les halogénures aliphatiques tels que l'iodure de méthyle donnent avec l'éther des complexes oxoniums que nous écrirons :



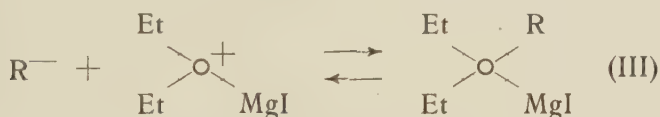
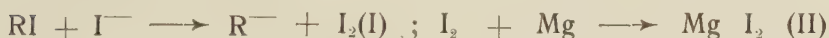
Les formes ionisées réagiront alors sur le magnésium de la même manière que le complexe oxonium de l'iode vu plus haut, pour donner des ions :



Le premier ion réagira d'ailleurs avec un ion I^- pour donner le complexe plus stable représenté par le second ion en un ion CH_3

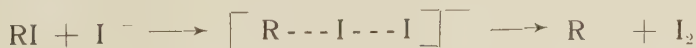
Ces réactions ramènent donc le déclenchement par l'iode et par les halogénures de méthyle ou d'éthyle à un même mécanisme. Nous allons voir maintenant par quel mécanisme peuvent réagir les halogénures qui n'attaquent pas spontanément le magnésium.

Le déclenchement de la réaction de ces halogénures est obtenu par addition à la solution étherée soit d'iode, d'iodure de méthyle ou d'éthyle, de brome, de bromure d'éthyle. Zelinsky (14) a montré que l'addition de chlorure d'aluminium avait le même effet. Grignard (15) admet que l'éthérate d'iodure d'ammonium « perdrait un atome d'iode, celui fixé à l'oxygène, pour donner avec l'iodure organique introduit et le magnésium de l'iodure de magnésium et le magnésien ». Une telle réaction, trimoléculaire, était assez improbable ainsi présentée. Elle devient tout à fait acceptable dans la représentation ionique, où nous l'écrirons :

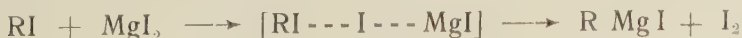


Les ions $-$ figurant dans la réaction (I) proviennent simplement de la dissociation normale de l'halogénure de magnésium. Mais la réaction (I) elle-même mérite quelques explications.

Un certain nombre d'auteurs ont appliqué les méthodes de la mécanique ondulatoire au calcul des chaleurs d'activation. Lorsque de tels calculs sont possibles pour les divers mécanismes que l'on peut imaginer *a priori* pour une réaction donnée, le mécanisme réel (ou tout au moins prédominant) sera celui dont l'énergie d'activation ainsi calculée sera la plus faible. Ogg et Polanyi (16) ont ainsi montré que le mécanisme d'une réaction telle que (I) doit s'écrire



L'énergie d'activation d'un tel mécanisme est en effet plus faible que celle de la réaction entre molécules non ionisées, qui dans le cas présent s'écrirait



et il de beaucoup inférieur à tout mécanisme, analogue à ceux de Gilman, comportant la formation de radicaux libres. Les résultats d'Ogg et Polanyi ont été vérifiés expérimentalement dans le cas de la catalyse par les ions H^+ . Un tel mécanisme explique également la réaction de préparation des iodures aliphatiques par l'action de l'iodure de sodium sur un bromure organique en solution acétonique. Il explique en outre les résultats obtenus par Hull et ses collaborateurs (17) qui, en utilisant un isotope radioactif de l'iode, ont montré que, en solution alcoolique, l'iodure d'éthyle est susceptible d'échanger son iode contre celui de l'iodure de sodium avec une assez grande vitesse, mais ne l'échange pas avec l'iode moléculaire avec une vitesse appréciable.

La réaction (I) nous paraît donc parfaitement acceptable. Quant à la réaction (II), nous avons vu plus haut par quel mécanisme elle peut s'expliquer.

Ce mécanisme explique donc l'action catalytique de l'éther et des autres solvants susceptibles de donner des sels d'onium, il rend compte également de l'action catalytique des halogénures de magnésium. Enfin, point important, il ne prévoit pas de duplication pendant la formation du complexe, deux ions R^- ne pouvant pas s'unir ensemble.

La production continue d'ions halogènes par la réaction elle-même en fait une réaction autocatalytique et explique l'emballement que l'on observe avec certains halogénures actifs.

Le mécanisme considéré aboutit à la formation du magnésien asymétrique



La réaction de Schlenk étant généralement assez lente, l'équilibre



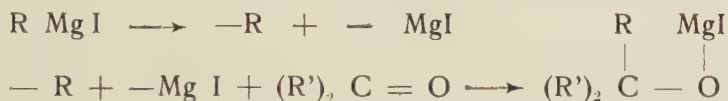
ne sera pas atteint à la fin de la réaction, où la concentration en $R \text{ Mg I}$ sera supérieure à la concentration d'équilibre. La réaction de Schlenk continuera donc à s'effectuer lentement, tendant à atteindre son équilibre, et l'on devra observer un enrichissement progressif de la solution en Mg I_2 . C'est effectivement ce qu'a rapporté Schlenk Jr (18). Le second mécanisme de Gilman prévoit au contraire un effet inverse.

Le mécanisme ionique de la formation des organomagnésiens nous paraît préférable dans la plupart des cas. Néanmoins, les mécanismes de Gilman ne sont pas à rejeter, car ils sont possibles dans la prépa-

ration des magnésiens à température élevée en l'absence de solvant, telle qu'elle a été réalisée par Spencer et Stokes (19) et par Oddo et del Rosso (2). Mais nous ne pensons pas qu'on doive les retenir toutes les fois où l'on constate que l'attaque du magnésium est catalysée par l'éther, c'est-à-dire dans la majorité des cas usuels.

Nous allons voir maintenant comment la formulé ionique permet d'interpréter les diverses réactions des solutions de Grignard.

Gilman et Fothergill (21) ont attribué le mécanisme suivant à la condensation d'un magnésien et d'une cétone :



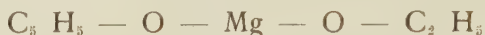
Comme pour les mécanismes d'attaque du magnésium, Gilman fait encore ici intervenir des radicaux libres, ce qui entraîne pour conséquence une énergie d'activation élevée, et la possibilité de formation du carbure de duplication $\text{R} - \text{R}$. Or, les réactions de condensation s'effectuent à des températures assez basses, et ce n'est qu'exceptionnellement qu'elles donnent lieu à une duplication.

Sans rejeter totalement le mécanisme de Gilman, nous exposerons cependant un mécanisme ionique qui nous paraît mieux expliquer les particularités de ces condensations.

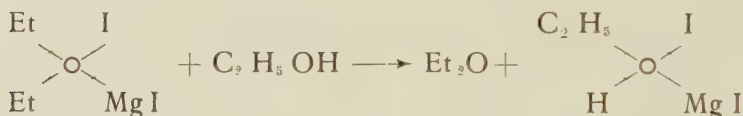
Nous rapporterons tout d'abord une observation très simple, mais qui nous paraît d'une certaine importance pour l'étude de la réaction des complexes magnésiens sur les corps susceptibles de donner des sels d'onium.

Grignard (22) avait remarqué que, alors que l'alcool méthylique dissout facilement le magnésium, l'alcool éthylique ne l'attaque sensiblement pas, même à l'ébullition. Nous avons versé quelques gouttes d'alcool absolu dans une solution éthérobenzénique d'iodure de magnésium en présence d'un excès de magnésium. Chaque goutte d'alcool donne instantanément un précipité blanc, avec dégagement de chaleur. Si l'on chauffe ensuite doucement le mélange, on constate que ce précipité se dissout pendant que le magnésium est attaqué avec une vive évolution de gaz. Une nouvelle addition d'alcool reproduit les mêmes phénomènes. Si l'on analyse eudiométriquement le gaz dégagé et recueilli sur la cuve à eau pour le débarrasser des vapeurs d'éther et d'alcool, on obtient une contraction égale à une fois et demie le volume de gaz initial, ce qui caractérise l'hydrogène (l'éthane donnerait 2,5 et l'éthylène 2).

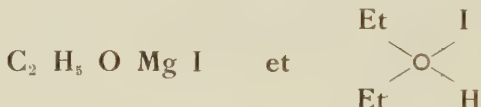
Nous remarquerons d'ailleurs incidemment que l'éther n'est pas indispensable à la réaction et que l'iodure de magnésium n'a qu'un effet catalytique. En effet, si à 5 gr. de magnésium recouverts de 100 cc. d'alcool absolu on ajoute 2 gr. d'iode et chauffe doucement, quand l'attaque s'est calmée, le liquide se décolore peu à peu et une attaque régulière se poursuit, avec dégagement d'hydrogène. Après six heures de chauffage, tout le magnésium a disparu, et un abondant précipité blanc occupe tout le volume du liquide. Ce précipité est donc constitué à peu près uniquement par l'alcoolate symétrique



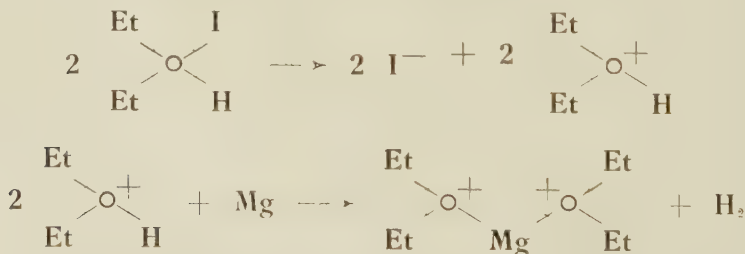
Nous pensons qu'on peut immédiatement interpréter ces réactions en admettant que, dans l'action de l'alcool sur la solution éthérée d'iodure de magnésium, il y a décomposition de l'éthérate d'iodure de magnésium par l'alcool, avec formation d'alcoolate d'iodure de magnésium insoluble.



Ce complexe se dissout dans l'éther en excès pour donner



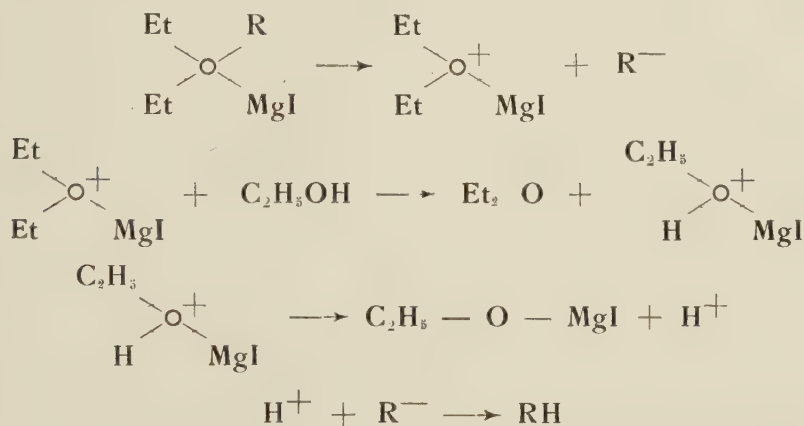
et ce dernier sel d'onium réagit sur le magnésium pour redonner de l'iodure de magnésium en libérant de l'hydrogène



Les nouveaux ions magnésium ainsi passés en solution réagiront à leur tour sur l'alcool, et l'on voit qu'il suffit d'une petite quantité

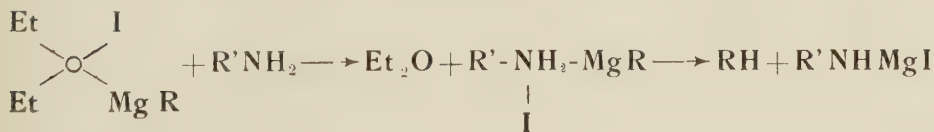
d'ions I^- pour permettre à la réaction de se poursuivre, ces ions n'intervenant que pour permettre aux ions magnésium d'exister à une concentration suffisante.

Cette observation nous permettra d'interpréter immédiatement l'action d'un alcool sur un magnésien, que nous écrivons d'une manière analogue à l'action d'un alcool sur l'iodure de magnésium :

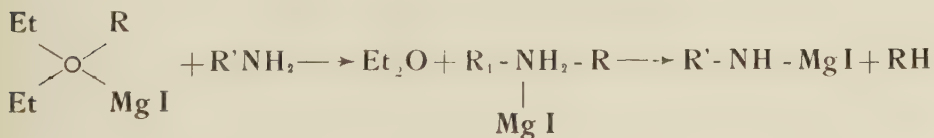


Comme dans le cas précédent, c'est l'hydrogène qui cèdera son électron en passant à l'état d'ion H^+ et réagira ensuite sur l'ion R^- .

La réaction d'un magnésien sur une amine s'écrivait d'une manière assez artificielle avec la formule de Baeyer :



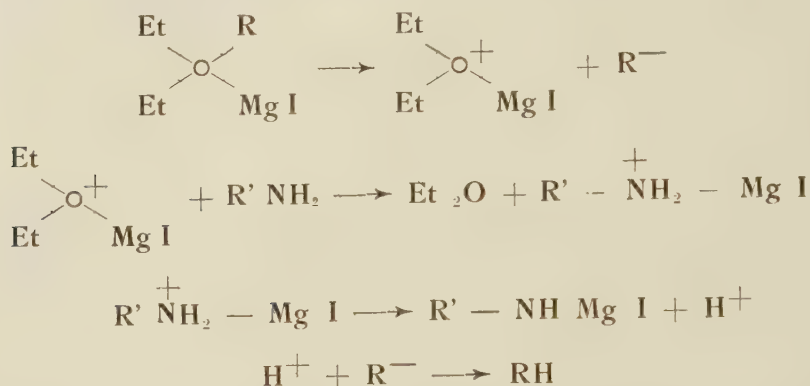
Grignard l'écrivait :



et, comme le remarquait Blaise, ce mécanisme ne montrait nullement pourquoi l'hydrogène s'élimine régulièrement avec le radical du magnésien, et non avec celui de l'amine.

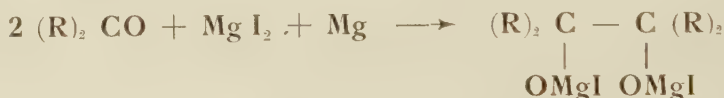
La théorie ionique, appliquée au complexe intermédiaire tel que l'a écrit Grignard, prévoirait l'élimination de l'hydrogène avec le radical le plus électro-négatif.

La formule ionique supprime toutes les difficultés. La réaction s'écrit alors :



L'élimination de l'hydrogène avec le radical du magnésien est ici une conséquence directe de la formule de constitution et ne nécessite aucune hypothèse supplémentaire.

Nous suivrons dans l'interprétation des réactions de condensation une voie parallèle à celle que nous venons de suivre pour les réactions de double décomposition. Gomberg et Bachmann ont montré que les cétones attaquent le magnésium en présence d'iodure de magnésium suivant l'équation :



Ils interprètent cette réaction en faisant intervenir des radicaux libres hypothétiques — MgI, par le mécanisme suivant :



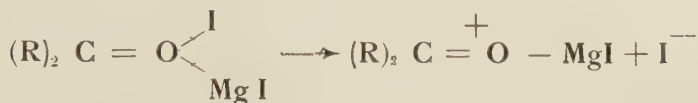
les nouveaux radicaux libres ainsi formés se soudant ensuite deux à deux.

Sans faire intervenir de radicaux libres, nous rappellerons que l'on a étudié depuis longtemps les complexes d'addition légèrement

colorés que les cétones donnent avec les halogénures de magnésium et auxquels ont attribué la formule globale



Par analogie avec le précipité donné par l'alcool dans une solution d'iodure de magnésium, nous attribuerons à ce complexe une formule oxonium :



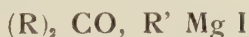
Une migration d'électron du carbone à l'oxygène donnera le corps :



Il s'agit simplement du phénomène de métaionie, qui a permis à Prévost et Kirmann (25) de donner l'explication d'un grand nombre de réactions considérées avant eux comme anormales.

L'ion positif sera alors susceptible de céder sa charge au magnésium métallique, en donnant un radical libre qui se soudera immédiatement à un radical libre voisin pour donner le pinacolate obtenu par Gomberg et Bachmann, cependant que du magnésium passera à l'état d'ion.

Un mécanisme analogue permet alors de rendre compte de la condensation d'un magnésien avec une cétone. Tolstopyatov (24) a montré l'existence de complexes d'addition



dans la condensation d'un magnésium et d'une cétone. Nous écrirons encore ici ce complexe :



La migration d'un électron du carbone à l'oxygène le transformera en :



et le passage de la valence ionique à la covalence donnera finalement le complexe habituel.

Le même mécanisme s'appliquera évidemment à tous les corps susceptibles de donner un sel d'onium intermédiaire, et cette remarque explique pourquoi on n'observe de condensation que sur les doubles liaisons reliant un atome de carbone à des atomes tels que O, S, N, et jamais sur les doubles liaisons purement carbonées.

La formule ionique permet donc de rendre compte d'une manière simple et logique des principales réactions des solutions de Grignard. Discuter l'interprétation qu'elle donne des réactions secondaires et des nombreuses propriétés des organo-magnésiens serait trop long et de peu d'intérêt. Nous nous contenterons d'une remarque dont l'importance apparaîtra plus loin.

Nous avons admis, en discutant la constitution des organo-magnésiens, qu'il pouvait exister des complexes dans lesquels le radical organique aurait une trop faible affinité pour les électrons pour qu'il soit possible au complexe de prendre la forme d'un sel d'oxonium. De tels réactifs ne seraient donc pas susceptibles d'agir sur les cétones par le mécanisme que nous avons indiqué. Le seul mécanisme possible reste alors le mécanisme de Gilman, cité plus haut, qui fait intervenir des radicaux libres. Il en résulte que, pour ces magnésiens, ou bien la dissociation en radicaux libres n'aura pas lieu, et la condensation ne se fera pas; ou bien la dissociation aura lieu et, qu'elle soit ou non suivie de condensation, elle sera certainement accompagnée de duplication.

Nous verrons que cette remarque permet de rendre compte du comportement anormal de certains magnésiens, comportement dont la formule de Grignard ne donnait aucune explication.

BIBLIOGRAPHIE

1. — GRIGNARD, C.R.A.S., 1900, 130, 1322.
2. — COURTOT : *Le Magnésium en Chimie organique*, 1926, p. 38.
3. — JOLIBOIS, C.R.A.S., 1912, 155, 213 et 353.
— C.R.A.S., 1913, 156, 172.
4. — GRIGNARD, *Bull. Soc. Chim.*, 1913, p. I (Conférence).
5. — ZELINSKY, *Zeits. f. Anorg. Chim.*, 1926, 156, 79.
6. — C. DUVAL, C.R.A.S., 1936, 202, 1184.
7. — C. DUVAL, C.R.A.S., 1935, 200, 2175.
8. — C. DUVAL et J. DECOMBE, C.R.A.S., 1938, 206, 1024.
9. — W.-V. EVANS et E. FIELD, *J. Am. Chem. Soc.*, 1936, 58, 720 et 2284.
10. — RODEBUSH et PETTERSON, *J. Am. Chem. Soc.*, 1929, 51, 638.
11. — KRAUS et FUOSS, *J. Am. Chem. Soc.*, 1933, 55, 1019.
12. — W. SCHLENK et SCHLENK Jr., *Berichte*, 1929, 62, 920.
13. — H. GILMAN et R.-E. BROWN, *Rec. Trav. Chim.*, 1931, 50, 184.
14. — ZELINSKY, *Journ. Soc. phys. chim. Russe*, 1904, 36 767. — Cité par COURTOT, *loc. cit.*, p. 64.
15. — GRIGNARD. — Cité par COURTOT, *loc. cit.*, p. 65.
16. — OGG et POLANYI, *Trans. Farad. Soc.*, 31, 604. — Cités par H. HELLMANN, *Einführung in die Quantenchemie*. Leipzig, 1937, p. 288.
17. — D.-E. HULL, C.-H. SHIFLETT et S.-C. LIND., *J. Am. Chem. Soc.*, 1936, 58, 535 et 1822.
18. — W. SCHLENK Jr., *Berichte*, 1931, 64 B, 734.
19. — J.-F. SPENCER et E.-N. STOKES, *J. Chem. Soc.*, 1908, 93, 68.
20. — B. ODDO et G. del ROSSO, *Centralblatt*, 1911 I, 1855.
21. — H. GILMAN et R.-E. FOTHERGILL, *J. Am. Chem. Soc.*, 1929, 51, 3149.
22. — TISSIER et GRIGNARD, C.R.A.S., 132, 836.
23. — GOMBERG et BACHMANN, *J. Am. Chem. Soc.*, 1930, 52, 2455.
24. — V.-N. TOLSTOPYATOV et B.-N. SVERDLOVA, *J. Gen. Chem.* (U.R.S.S.), 1932, 2, 105. — Revu dans les *Chemical Abstracts*, 1932, 27, 974.
25. — PREVOST et KIRRMANN, *Bull. Soc. Chim.*, 1931, 49, 194 et 1309.

CHAPITRE IV

Action sur le magnésium des dihalogénures du diphényle et propriétés des complexes obtenus

On peut brièvement caractériser les résultats obtenus dans cette étude de la manière suivante :

1° Le dibromo 22' diphényle réagit facilement sur le diphényle par ses deux atomes de brome. Le dimagnésien obtenu se condense facilement avec les réactifs de la fonction, mais montre une grande tendance à la formation de cycles fluoréniques.

2° Le dibromo 33' diphényle réagit sur le magnésium par ses deux atomes de brome, mais le complexe obtenu se résinifie sans se condenser avec les réactifs de la fonction.

3° Le dibromo et le diiodo 44' diphényles réagissent tous deux difficilement sur le magnésium, nécessitant l'emploi des méthodes d'entraînement, mais les dimagnésiens se condensent normalement avec les réactifs habituels, sans toutefois donner des rendements élevés.

Les différences de réactivité de ces halogénures sur le magnésium s'expliquent, comme on l'a vu, si l'on admet pour le diphényle la formule p diquinonique conjuguée. Les atomes d'halogène en 2 et 3 sont alors fixés latéralement sur un noyau partiellement quinonique, où leur labilité est plus grande que dans un cycle benzénique non substitué.

Dans les dérivés 44', au contraire, les atomes d'halogène échangent avec les noyaux aromatiques une valence partielle supplémentaire qui les stabilise sensiblement.

On verra en outre comment, dans chaque cas, la formule attribuée au diphényle permet d'expliquer les propriétés particulières des complexes obtenus, en liaison avec la formule ionique des magnésiens.

§1. — *Etude du dimagnésien du dibromo 22' diphényle*

Nous n'avons trouvé aucune publication relative à l'action sur le magnésium, soit du diphényle halogéné en 2, soit du diphényle dihalogéné en 22'. Il est vraisemblable que les difficultés rencontrées dans la préparation des organo-magnésiens en position 4 du diphényle, ainsi que la difficulté de préparation des matières premières, ont éloigné les chercheurs de cette question.

Pourtant, si le dibromo 22' diphényle ne réagit pas spontanément sur le magnésium, même après 18 heures de chauffage en solution éthérobenzénique où il est très soluble, l'amorçage par quelques fragments d'iode suffit à déclencher une réaction calme qu'un léger chauffage entretient jusqu'à disparition complète du dérivé halogéné. Un précipité blanc, granuleux, se dépose progressivement, et après vingt-quatre heures la réaction est sensiblement complète. L'état solide du magnésien diminue considérablement son oxydabilité, et, tous les essais ayant été effectués en atmosphère d'hydrogène, un essai comparatif effectué à l'air libre nous a donné un rendement sensiblement identique en produit de condensation (condensation avec la benzophénone).

D'autre part, un essai effectué en présence d'un défaut de magnésium (la moitié de la quantité théorique), nous a donné par action de l'eau à peu près exclusivement du diphényle et du dibromo 22' diphényle. Il en résulte soit que les atomes de brome réagissent simultanément, soit que la réaction de l'un d'eux favorise la réaction du second.

C'est exactement l'inverse de ce que l'on observe pour le dibromobenzène, où cependant les deux atomes d'halogène sont séparés par le même nombre d'atomes de carbone, et pour le dibromo 1.4 naphthalène. Un fait analogue a cependant été observé par J. Salkind dans le cas du dibromo 1.5 naphthalène, dont le comportement présente beaucoup de points communs avec celui du dibromo 22' diphényle.

En ce qui concerne les propriétés du dimagnésien, le réactif avec lequel son comportement est le plus net est la benzophénone. Nous avons pu obtenir un rendement de 90 % en bis (diphényl hydroxy méthyl) 22' diphényle prévu sans aucune résinification. Le produit est en outre sensiblement pur après une seule recristallisation. On a donc là une méthode de choix pour la synthèse de ce diol et de ses dérivés.

Mais si la condensation avec la benzophénone met en lumière les propriétés tout à fait normales de ce dimagnésien, l'action du gaz car-

bonique et du benzonitrile est influencée par une propriété caractéristique des positions 22' du diphényle : la tendance à la fermeture du cycle fluorénique.

On sait que le diamino 22' diphényle, chauffé vers 200° dans l'acide sulfurique étendu, se cyclinise en carbazol (1). Par diazotation, cette diamine donne un sel de bis-diazonium que le chauffage décompose en oxyde de diphénylène (2). Ce même sel de bis-diazonium réagit anormalement avec l'iodure de potassium en donnant principalement de l'iodure d'o-diphénylène iodonium (3). L'amino 2 méthyl 2 diphényle perd facilement de l'ammoniac pour donner du fluorène (4). Enfin, on obtient encore du fluorène en faisant réagir le sodium sur le dibromo 22' diphényle en présence d'iodure de méthylène (5). La fermeture d'un cycle à cinq chaînons par formation d'un pont entre les positions 22' du diphényle est donc une propriété générale du noyau et paraît libérer une énergie importante, puisqu'elle aboutit souvent à des réactions qui n'ont pas lieu dans le cas où les substituants sont portés par des noyaux indépendants.

Les propriétés du dimagnésien du dibromo 22' diphényle sont fortement influencées par la tendance à la formation de cycles fluoréniques.

Tout d'abord, la condensation avec le gaz carbonique donne à peu près exclusivement la fluorénone, et nous n'avons pas pu séparer d'acide dicarbonique, même en opérant la condensation dans la glace. Ce résultat était d'ailleurs à prévoir, car Grignard et Vignon (6) avaient déjà obtenu un rendement important en cyclohexanone avec le dimagnésien du dibromo 1-5 pentane.

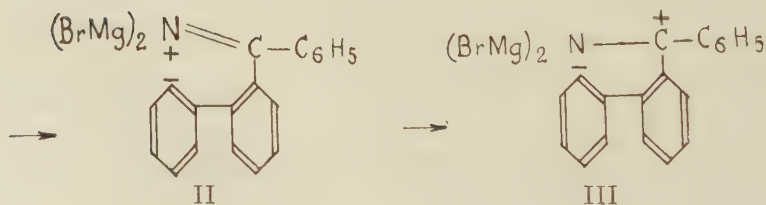
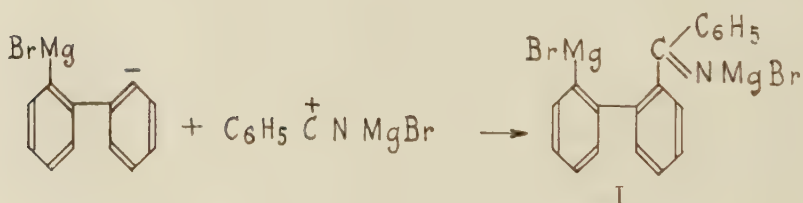
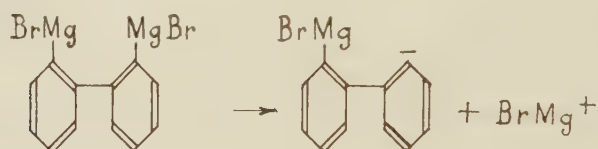
Mais la tendance à la fermeture du cycle fluorénique se manifeste avec le plus de netteté dans la condensation avec le benzonitrile. Busch (7) avait déjà montré que les magnésiens s'additionnent sur la double liaison des aldimines pour donner des complexes d'où l'eau libère des amines secondaires. Mais nous n'avons pas trouvé d'exemple dans la littérature où une telle addition ait lieu sur le magnésien d'une cétimine pour donner un complexe décomposable par l'eau en amine primaire. C'est pourtant une telle réaction qui permet d'expliquer le résultat de la condensation du benzonitrile avec le dimagnésien du dibromo 22' diphényle.

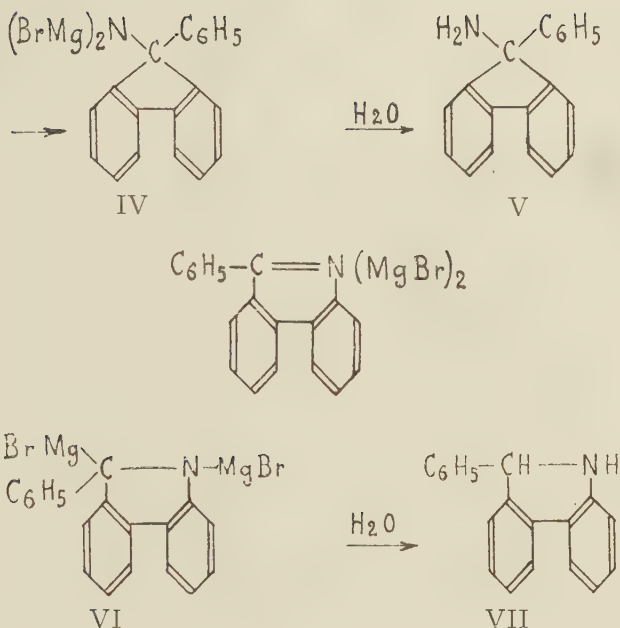
Du produit de la condensation, il nous a été impossible de séparer la dicétone prévue, mais en revanche nous avons obtenu régulièrement, avec un rendement de l'ordre de 40 %, un corps basique que nous avons été amené à identifier à l'amino 9 phényl 9 fluorène. La

formation de ce corps apparaît d'ailleurs normale si l'on écrit le magnésien en explicitant les valences ioniques de la formule de Grignard.

On a d'abord la réaction normale du magnésien sur le nitrile qui donne le complexe (I), qui réagit de nouveau sur le deuxième groupe magnésyle proche pour donner le complexe (II). La valence ionique d'un sel d'ammonium ne pouvant pas passer à l'état de covalence, la migration d'un électron du carbone à l'azote donne (III), où la valence ionique carbone-carbone peut alors devenir covalence en donnant (IV), dont la décomposition donne l'amine (V).

Dans la représentation de Grignard, le complexe (III) aurait la formule (VI), qui ne pourrait pas se transposer en (IV), mais en (VI).





La réaction écrite avec la formule de Grignard serait analogue au passage du groupe magnésyle de l'azote dans le noyau dans les magnésiens du pyrrol. Mais il y aurait cependant avec cette dernière réaction une différence qui peut paraître sans importance dans la formule de Grignard, mais qui apparaît très nette si l'on utilise la formule ionique : dans les magnésiens où une telle migration est observée, l'azote est à l'état trivalent, tandis qu'il est ici à l'état pentavalent, et il n'existe pas d'exemple, à notre connaissance, où une telle migration ait été observée à partir de l'azote pentavalent. Si l'on cherche par quels mécanismes elle peut se produire en utilisant la formule de Grignard, on est obligé de faire intervenir des radicaux libres dont la formation impliquerait certainement une énergie d'activation élevée. La réaction obtenue se rapproche plutôt de celle que l'on observe avec la quinoléine.

En fait, nous n'avons pas pu caractériser la phényl 9 phénanthridine dans les produits de la réaction.

La réaction considérée est évidemment fortement favorisée par les facteurs stériques et la grande stabilité du cycle fluorénique. Nous avons essayé de la reproduire en condensant un défaut de benzonitrile avec le bromure de phényl magnésium, mais il nous a été impos-

sible de caractériser soit l'amino triphényl méthane, soit le triphényl carbinol provenant de sa dégradation dans les produits de décomposition du complexe.

Préparation du dimagnésien. — 31 gr. 2 (0,1 mol. gr.) de dibromo 22' diphényle sont placés dans un ballon en présence de 6 gr. de magnésium en ruban, décapé à la toile émeri et coupé en morceaux de 8 à 10 mm. Le tout est recouvert de 200 cc. d'éther, puis chauffé légèrement jusqu'à ébullition douce de la solution. On ajoute alors 1 gr. d'iode, chasse l'air par un courant d'hydrogène et continue de chauffer de manière à entretenir une douce ébullition. La couleur de l'iode disparaît peu à peu, puis un léger précipité commence à se déposer et augmente progressivement. Après 24 heures de chauffage, tout le volume de la solution est occupé par un abondant précipité blanc granuleux, qui constitue le dimagnésien cherché.

Action de l'eau. — Le contenu du ballon est versé par petites portions sur de la glace additionnée d'acide chlorhydrique. Après décomposition et dissolution de la magnésie, la couche éthérée est décantée, desséchée sur du sulfate de soude, puis l'éther évaporé sous vide et le résidu repris par l'acide acétique et abandonné à l'évaporation. On obtient ainsi 14 gr. 8 de cristaux légèrement teintés en brun, fondant vers 67-68° (rendement 96 %). Recristallisés dans l'acide acétique, ils donnent 14 gr. 1 de diphényle fondant à 70°.

Des solutions mères on peut séparer de petites quantités de diphényle et de dibromo 22' diphényle, mais nous n'avons pu y caractériser le bromo 2 diphényle.

La décomposition d'une préparation effectuée avec 31 gr. 2 de dibromo et 2 gr. 4 de magnésium nous a donné 6 gr. 8 de diphényle (44 %), 14 gr. 8 de dibromo 22' diphényle (47 %), mais nous n'avons pas pu caractériser de monobromo 2 diphényle.

Action du gaz carbonique. — Dans le magnésien, préparé comme il a été dit plus haut, on fait barbotter pendant huit heures, à la température du laboratoire, un courant de gaz carbonique desséché. Le complexe est décomposé à la manière habituelle, la solution organique desséchée sur le sulfate de soude, concentrée sous vide et abandonnée à la cristallisation. On obtient des cristaux retenant une résine visqueuse, que l'on recristallise dans l'alcool, puis dans l'acide acétique, ce qui donne finalement 10 gr. 1 (rendement 61 %) de cristaux jaunes fondant à 84°. Nous avons identifié ce corps à la fluorénone. Il se

dissout en violet dans l'acide sulfurique. Traité par le chlorhydrate d'hydroxylamine en solution alcoolique, en présence de fragments de marbre, il donne une oxime fondant à 194° (8). Condensé avec le bromure de phényl magnésium, il donne un produit blanc fondant à 107° après recristallisation dans le benzène, et à 115° après recristallisation dans l'alcool.

On sait (9) que le phényl 9 hydroxy 9 fluorène fond à $107^{\circ}5$ et son dérivé éthoxylé, qui s'obtient par simple dissolution dans l'alcool chaud, fond à 113° . Chacun des deux corps ainsi obtenus se dissout en rouge dans l'acide sulfurique.

Des résidus résineux abandonnés par les solutions mères on peut séparer 3 gr. 4 de diphényle (22 %), mais pas d'acide diphényle 22' dicarbonique. L'attaque incomplète du magnésien doit être attribuée à sa structure en grains, mais il ne peut être solubilisé ni par un excès d'éther, ni par addition de benzène.

Action du benzonitrile. — Le magnésien, séparé de l'excès de magnésium, est additionné de 22 cc. de benzonitrile dilué dans 50 cc. d'éther anhydre. L'addition est faite par petites portions, en agitant le ballon dans l'eau froide. Chaque addition provoque une vive réaction et donne un précipité qui s'échauffe après sa formation, ce qui peut entraîner des projections si l'on opère trop rapidement. Le précipité s'attache finalement à la paroi. On le désagrége de manière à le remettre en suspension et chauffe pendant trois heures à douce ébullition, sur l'agitateur de Grignard. Le complexe est ensuite décomposé à la manière ordinaire sur très peu d'eau glacée chlorhydrique. On obtient ainsi une couche aqueuse, une couche éthérée et un précipité blanc à la surface de séparation des deux couches. On sépare le liquide par filtration et décante la couche éthérée. Cette solution est ensuite abandonnée à l'évaporation après dessiccation sur le sulfate de soude. Elle se réduit ainsi à un petit volume d'une solution à forte odeur d'amandes amères. L'évaporation du benzonitrile dans le vide abandonne des tables légèrement jaunes fondant vers 68° avec une odeur de diphényle, mais difficiles à débarrasser des résines qui les souillent.

Le précipité obtenu, lavé avec très peu d'acide chlorhydrique étendu et desséché dans le vide sulfurique, est très peu soluble dans l'eau et l'éther, un peu soluble dans l'alcool où on le recristallise. On obtient ainsi 13 gr. 8 (47 %) d'une poudre cristalline, se résinifiant vers 150° au bloc Maquenne, que nous avons identifiée au chlorhydrate d' amino 9 phényl 9 fluorène.

La solution aqueuse de ce sel, additionnée de carbonate de soude, se trouble, et après quelques jours laisse cristalliser des tables transparentes mâclées fondant à 76°. Une solution concentrée d'acide chlorhydrique le laisse inaltéré, même au bain-marie bouillant. Dans les mêmes conditions, une lessive de soude le transforme en un liquide visqueux qui s'agglomère en grumeaux se solidifiant par refroidissement et fondant vers 76°. Si ce corps fondant à 76° est redissous dans l'alcool chaud et la solution additionnée d'acide chlorhydrique, on obtient par refroidissement un précipité cristallin identique au produit initial, et d'où l'on peut libérer de nouveau la base par le carbonate de soude. On ne peut donc admettre que le produit obtenu est constitué par la di-cétimine de la cétone prévue, les cétimines n'étant pas stables en présence d'acides ou de bases à 100°.

Le nitroprussiate de soude donne une coloration rouge avec la base libre, réaction caractéristique des amines grasses.

On recristallise dans l'alcool le précipité obtenu par action de l'acide chlorhydrique sur la base libre. La solution alcoolique du chlorhydrate ainsi obtenu précipite le nitrate d'argent. Un dosage de chlore ainsi effectué a donné les résultats suivants :

	Trouvé	Calculé pour
	—	C ₁₉ H ₁₆ N Cl
Cl %	12,32	12,10

La solution alcoolique du chlorhydrate, acidifiée par l'acide chlorhydrique, est traitée par le nitrite de soude en excès, et la solution obtenue précipitée par dilution par l'eau. Le précipité, recristallisé dans l'alcool chaud, donne des écailles cristallines fondant à 116°, n'abaissant pas le point de fusion du phényl 9 éthoxy 9 fluorène obtenu par ailleurs, se dissolvant en rouge dans l'acide sulfurique concentré. Dans cette réaction, l'amine a été transformée en carbinol par l'acide nitreux, carbinol qui a été éthérifié par l'alcool chaud.

Action de la benzophénone. — Le magnésien, séparé de l'excès de magnésium, est additionné, par petites portions et en agitant, de 40 gr. de benzophénone dissoute dans le benzène anhydre. Le mélange est ensuite chauffé pendant cinq heures sur l'agitateur de Grignard, puis décomposé à la manière habituelle. On obtient ainsi deux couches liquides et un précipité blanc que l'on sépare. La solution benzénique, desséchée et évaporée, donne des cristaux que l'on réunit au précipité. Le tout est recristallisé dans l'alcool et donne ainsi 46 gr. 8 (90,5 %) de cristaux blancs fondant à 252°, que nous avons

identifiés au bis (diphényl hydroxyméthyl) 22' diphényle déjà obtenu par Tschitschibabin (10). La solution de ce corps dans l'éther anhydre, traitée par un courant de gaz chlorhydrique sec, ou par le chlorure d'acétyle, donne un précipité blanc, fondant à 293°, ne contenant pas de chlore, et dont la solution benzénique ne se colore pas par action des métaux : C'est l'éther oxyde interne du dicarbinol déjà obtenu par Tschitschibabin (10). L'acide iodhydrique azéotropique agissant sur la solution acétique du dicarbinol donne une poudre cristalline fondant à 237°, point de fusion du bis (diphényl méthyl) 22' diphényle obtenu par Tschitschibabin (10) d'une manière analogue.

Le dimagnésien se combine donc normalement avec la benzophénone pour donner le diol attendu avec un rendement de 90 %, et cette méthode constitue une synthèse commode de ce diol.

§ 2. — *Etude du dibromo 33' diphényle.*

L'action sur le magnésium des monohalogénures en position 3 du diphényle et des dihalogénures en 33' n'avait jusqu'à maintenant fait l'objet d'aucune étude. Par suite des difficultés considérables de leur préparation, ces halogénures n'avaient d'ailleurs été jusqu'ici préparés qu'en faibles quantités et leurs propriétés générales sont assez mal connues.

Malgré la labilité des substituants en 3, le dibromo 33' diphényle ne réagit pas spontanément sur le magnésium. Même après dix heures de chauffage, on n'observe aucun changement dans la solution ni dans l'aspect du magnésium. Mais l'addition de quelques grammes d'iode ou d'iodure d'éthyle déclenche la réaction, qu'une douce ébullition avec agitation suffit à entretenir.

Dans l'éther anhydre pur, la réaction continue jusqu'à l'épuisement du dibromo, mais elle est assez lente. Cette lenteur doit vraisemblablement s'expliquer par la consistance du magnésien, qui se dépose à l'état de pâte visqueuse sur le magnésium, dont l'agitation ne le sépare que difficilement, et gêne ainsi la réaction. Il se rassemble cependant peu à peu au fond du ballon en une pâte consistante, grise, que l'agitation ne peut ni dissoudre ni mettre en suspension. Si l'on décompose séparément la solution étherée et la pâte ainsi obtenue, le produit de décomposition de la couche étherée ne dépose pratiquement pas de cristaux par évaporation, et tout le diphényle se retrouve dans le produit de décomposition de la couche pâteuse. C'est donc cette dernière qui constitue le magnésien.

Dans un mélange à parties égales d'éther et de benzène, ce dépôt ne se produit plus et le magnésien reste intégralement en solution. On l'obtient ainsi sous une forme plus facilement utilisable et c'est dans ce milieu que nous avons effectué nos essais.

Dans les deux cas, la décomposition par l'eau donne une quantité de diphényle qui correspond à un rendement de l'ordre de 60 % en dimagnésien, mais on ne trouve pas de monobromo 3 diphényle : le monomagnésien n'existe sensiblement pas.

L'insolubilité du magnésien dans l'éther, sa solubilité dans le mélange d'éther et de benzène, font penser aux magnésiens symétriques de Lohr. Ce fait est à rapprocher de la labilité des substituants en position 33' et tend à suggérer que ce magnésien existe sous la forme non ionisée.

Sa structure est évidemment compliquée par le fait que c'est un dimagnésien, et par suite de la position des deux atomes de carbone porteurs de la fonction, il est vraisemblable que le même atome de magnésium est uni à deux noyaux diphényliques différents.

L'action des trois réactifs que nous avons étudiés : gaz carbonique, benzophénone, benzonitrile, nous a régulièrement donné une résinification plus ou moins importante suivant la température à laquelle la réaction a été effectuée, mais aucun indice de condensation. Dans le cas de la benzophénone, nous avons pu récupérer presque toute la benzophénone inaltérée, ce qui montre bien qu'il n'y a pas eu réaction. Dans les essais effectués à température assez basse, une partie du magnésien n'a pas été détruite et nous avons pu retrouver du diphényle par décomposition à l'eau.

Ces résultats nous amènent donc à considérer le dimagnésien du dibromo 33' diphényle comme possédant une liaison non ionisable entre le carbone et le magnésium. Il en résulte qu'il ne donne pas de complexe oxonium avec l'éther, ni avec les réactifs de condensation. Mais, étant donnée la labilité des substituants du diphényle en position 33', il est susceptible de se dissocier assez facilement en radicaux —R et —MgX , ce qui a pour résultat la duplication des radicaux —R , c'est-à-dire la résinification.

J. Salkind avait déjà trouvé dans le dimagnésien du dibromo 1-4 naphtalène un exemple net d'un magnésien non condensable. Mais il avait limité ses essais au gaz carbonique et il serait possible que le dimagnésien de Salkind se condensât avec les cétones ou les nitriles, qui donnent plus facilement que le gaz carbonique le complexe oxonium intermédiaire. Ainsi le dimagnésien de l'o-di-

iodobenzène se condense par un seul groupement avec le gaz carbonique, et par les deux avec la benzonitrile et la benzophénone. Le dimagnésien du dibromo 33' diphényle constitue donc le premier exemple net d'un magnésien qui ne possède pas les propriétés normales des réactifs de Grignard.

Préparation du magnésien. — 6 gr. de magnésium en rubans, décapé à la toile émeri et découpé en fragments de 6 à 8 mm. sont recouverts de 200 cc. d'un mélange à parties égales d'éther et de benzène anhydres. On ajoute 31 gr. 2 (0,1 mol. gr.) de dibromo 33' diphényle, puis chauffe jusqu'à légère ébullition. On ajoute alors quelques grammes d'iode, chasse l'air de l'appareil par un courant d'hydrogène, et continue le chauffage pendant 24 heures, sans agitation. On obtient ainsi une solution teintée en brun, que l'on sépare facilement du magnésium en excès.

Action de l'eau. — La solution obtenue est décomposée par l'eau glacée chlorhydrique. La couche éthérobenzénique, desséchée sur le sulfate de soude et concentrée dans le vide, abandonne des cristaux souillés de résines que l'on recristallise dans l'acide acétique. On obtient ainsi 9 gr. 3 (60 %) de diphényle fondant à 70°. Des résidus de cristallisation on peut séparer de petites quantités de diphényle impur et de dibromo, mais pas de bromo 3 diphényle.

Un essai effectué avec la moitié de la quantité théorique de magnésium nous a donné seulement 4 gr. de diphényle (26 %), 9 gr. 4 de dibromo (30 %) et une assez grande quantité de résines.

Action du gaz carbonique. — En utilisant le même mode opératoire que dans le cas du 22' nous avons pu séparer de la solution organique 4 gr. 2 (27 %) de diphényle et une quantité importante de résines, mais nous n'avons pas pu caractériser d'acide diphényle 33' dicarbonique.

Action de la benzophénone. — Les essais ont été effectués suivant la technique utilisée dans l'étude du dimagnésien 22'. En suivant exactement la même méthode (chauffage cinq heures à l'ébullition), la concentration de la couche éthérobenzénique nous a donné un liquide très visqueux, incristallisable. Par amorçage, ce liquide nous a donné une abondante cristallisation en aiguilles. Ces cristaux, constitués par de la benzophénone presque pure (fusion 47°, oxime fondant à 143°), étaient enrobés d'une résine incristallisable dans tous les solvants usuels, d'où elle précipite toujours dans le même état, soit par refroidissement, soit par dilution.

Nous avons alors effectué un essai en abandonnant le mélange réactionnel à la température ordinaire pendant cinq heures : nous avons alors également retrouvé la benzophénone inaltérée, mais nous avons pu séparer 7 gr. 6 (49 %) de diphényle, à côté d'une quantité de résine un peu moindre que dans l'essai précédent.

En opérant à des températures intermédiaires entre celle du premier essai (environ 60°) et celle du second (environ 18°), nous avons obtenu des rendements variables en diphényle et en résine, mais en aucun cas il ne nous a été possible de séparer le diol prévu, ni de le caractériser par sa transformation en chlorure par action de l'acide chlorhydrique anhydre sur la solution étherée brute.

La quantité de benzophénone séparée variait dans nos essais entre 93 et 97 % de la quantité initialement employée, ce qui paraît indiquer que la condensation est restée sensiblement nulle.

Action du benzonitrile. — Les essais de condensation du dimagnésien avec le benzonitrile nous ont donné des résultats identiques aux essais de condensation avec la benzophénone : résinification variable avec la température, récupération à peu près totale du benzonitrile inaltéré.

Au point d'ébullition du mélange, la résinification du magnésien est totale. Vers 18°, on obtient environ 40 % de diphényle, dans tous les cas on peut récupérer de 85 à 95 % de benzonitrile.

Ces essais concordent donc pour établir que, à basse température, le magnésien ne réagit pas, et qu'il se résinifie par élévation de température.

La résinification porte bien sur le magnésien lui-même et non sur le complexe qu'il pourrait former avec le réactif ajouté, car, d'une part, ce dernier se retrouve inaltéré à la fin de l'opération et, d'autre part, le complexe intermédiaire que l'on devrait obtenir dans le cas de la benzophénone a été obtenu par Schlenk et Brauns (14) par action du bromure de phényl magnésium sur le dibenzoyl 33' diphényle.

On a donc dans le dimagnésien du dibromo 33' diphényle un magnésien incondensable, dont les propriétés s'écartent nettement des propriétés classiques du réactif de Grignard et se rapprochent plutôt de celles du magnésien du dibromo 1.2 éthane.

Nous avons montré qu'une constitution ionique du réactif de Grignard et le mécanisme qu'elle entraîne pour les condensations sont compatibles avec les propriétés classiques des organo-magnésiens et

qu'une liaison covalente entre le métal et le radical organique doit, au contraire, entraîner pour le complexe des propriétés particulières analogues à celles que nous avons observées pour le dimagnésien du dibromo 33' diphényle. Nous concluerons donc pour ce magnésien à une formule analogue à celle, de Baeyer et Villiger, où le magnésium est directement lié au radical organique par une liaison de covalence pure, non ionisable. La labilité des substituants en position 3 du diphényle, mise en évidence par la facile décomposition du bis bromomercurate de diazonium correspondant, explique la dissociation de cette liaison avec formation de radicaux libres dont la condensation ultérieure aboutit à la résinification observée, cette dissociation, et par suite la résinification consécutive, n'ayant d'ailleurs lieu que par chauffage du magnésien.

§ 3. — *Etude des dihalogénures 44' du diphényle.*

Le monomagnésien du bromo. 4 diphényle a été obtenu par Tabboury (11), puis par Schmidlin (12), celui du iodo 4 diphényle par Schlenk (13). Ces halogénures réagissent difficilement et ne donnent des rendements acceptables que par l'emploi du magnésium activé (14). L'atome d'halogène est donc beaucoup plus stable en position 4 du diphényle que dans le noyau benzénique non substitué.

Pickles et Weizmann (15), en 1904, ont tenté de faire réagir le dibromo 44' diphényle sur le magnésium : leurs résultats ont été entièrement négatifs. Aucun auteur n'avait depuis repris la question.

Les dérivés iodés étant généralement plus actifs que les dérivés bromés, nous avons d'abord étudié le diiodo 44' diphényle. Mais, pas plus que le dibromo, le diiodo ne réagit sur le magnésium ni en solution étherée, ni en solution éthérobenzénique, ni en solution benzénique en utilisant la diméthylaniline comme catalyseur, et cela, que l'on utilise le magnésium ordinaire ou le magnésium activé suivant Baeyer (16).

L'amorçage par l'iode, le brome ou l'iodure d'éthyle ne parvient pas à déclencher la réaction. Quel que soit le mode opératoire utilisé, avec ou sans chauffage, avec ou sans agitation, en présence d'air ou en atmosphère d'hydrogène, nous avons toujours retrouvé le diiodo 44' sensiblement inaltéré à la fin d'essais qui ont duré de 72 à 120 heures.

Nous avons alors essayé la méthode d'entraînement de Grignard, qui nous a immédiatement donné des résultats. Faisant varier la durée de réaction jusqu'à 120 heures, nous avons observé que le rende-

ment n'augmentait sensiblement plus après 72 heures de réaction à la température d'ébullition de la solution, soit vers 60-65°, et se stabilisait alors au voisinage de 55 %.

Nous avons alors étudié les réactions du dimagnésien ainsi préparé sur l'eau, le gaz carbonique, le benzonitrile et la benzophénone. Ce magnésien présente des réactions parfaitement normales. Décomposé par l'eau, il donne un rendement de 54 % en diphényle, une certaine quantité de résines et de petites quantités de dihalogénure inaltéré, mais nous n'avons pu séparer de monohalogénure. L'action des réactifs de la fonction aboutit à des condensations tout à fait normales. Le meilleur rendement est obtenu avec le benzonitrile, qui donne la dicétone prévue avec un rendement de 40 %. Le gaz carbonique donne le diacide avec un rendement de 34 %.

Mais des complications apparaissent dans la condensation avec la benzophénone. Le magnésien est constitué par une sorte de boue verdâtre, consistante, que l'addition d'éther ou de benzène ne parvient pas à remettre en suspension. Cette boue retient des fragments de magnésium qu'il est pratiquement impossible de séparer. Enfin, il contient une quantité équimoléculaire de magnésien de bromure d'éthyle.

Dans ces conditions, l'action de la benzophénone donne, à côté du bis (diphénylhydroxyméthyl) 44' diphényle cherché, l'éthyl diphénylcarbinol, provenant de la condensation avec le bromure d'éthylmagnésium, et un certain nombre de produits provenant de la réduction de la benzophénone par le magnésium en présence d'organomagnésiens, et sur lesquels nous reviendrons plus loin. En fait, il ne nous a pas été possible d'obtenir le produit de condensation cherché avec des rendements supérieurs à 23 %.

Le diiodo 44' diphényle, totalement inactif lorsqu'on le fait réagir sur le magnésium suivant les méthodes classiques, réagit donc d'une manière satisfaisante grâce à la méthode d'entraînement de Grignard. La question se posait alors de savoir si la même méthode permettrait la réaction du dibromo 44' diphényle. Nous avons effectué une série d'essais, qui nous ont permis de conclure non seulement que la méthode s'appliquait, mais encore que le dérivé bromé donnait des résultats tout à fait analogues à ceux obtenus avec le dérivé iodé. Le dérivé bromé est donc d'un emploi préférable, par suite de la grande facilité de sa préparation telle que nous l'avons mise au point.

Mais les conceptions théoriques relatives à la constitution et à la formation des magnésiens que nous avons développées plus haut nous

avaient amené à attribuer l'efficacité de la méthode de Grignard à l'augmentation de la concentration en ions halogènes dans la solution. En effet, si l'on admet l'équation de réaction



on voit que la vitesse V de formation du magnésien sera exprimée par une relation de la forme

$$V = K C_1 C_2$$

où C_1 et C_2 sont les concentrations en halogénure organique et en ion halogène. Les halogénures inactifs sur le magnésium seront ceux pour lesquels le facteur K prendra des valeurs anormalement faibles. Pour compenser la diminution de ce facteur, il nous faudra agir sur les autres. La concentration de l'halogénure peut être augmentée en augmentant sa solubilité : c'est ce que nous avons fait en opérant dans un mélange d'éther et de benzène, mais nous avons vu que le résultat obtenu était insuffisant. Il restait donc à augmenter la concentration en ions halogène : ce résultat est obtenu dans la méthode de Grignard en opérant en présence d'halogénure d'éthylmagnésium, dans lequel l'équilibre de Schlenk est fortement déplacé vers la droite et qui, par suite, contient une forte proportion d'halogénure inorganique dissocié. Un autre procédé qui se présentait immédiatement à l'esprit consistait à ajouter simplement l'halogénure inorganique lui-même à la solution. C'est ce que nous avons essayé avec un plein succès.

La première tentative effectuée dans ce sens nous a donné le dimagnésien avec un rendement identique à celui de la méthode de Grignard. Nous avons d'ailleurs trouvé ensuite dans la littérature une autre confirmation du pouvoir catalytique de l'iodure de magnésium dans l'attaque du magnésium par un halogénure. Gilman et N. St John (17), dans des tentatives effectuées en vue d'obtenir le magnésien du chlorobenzène, y sont parvenus en utilisant une quantité d'iode sensiblement équimoléculaire. Le procédé n'était donc pas nouveau, mais les idées théoriques qui nous y avaient amené laissaient prévoir sa généralité. Nous l'avons essayé alors également sur le p-dibromo benzène et il nous a donné dans ce cas un rendement identique à celui de la méthode de Grignard appliquée par Hu Chia Hsi (16).

Une vérification d'un autre ordre s'imposait : si, comme nous le pensons, la catalyse doit être attribuée aux ions halogènes, cette cata-

lyse doit fonctionner également dans la formation d'autres complexes organométalliques. C'est ce que nous avons pu vérifier pour les organo-aluminiques.

Grignard et Jenkins (18) ont constaté que le bromure d'éthyle ne réagit pas spontanément sur la poudre d'aluminium, mais que la réaction est déclenchée par l'iodure d'éthyle. Nous avons vérifié qu'en présence d'iodure d'aluminium obtenu par action de l'iode sur le métal avant l'addition du bromure d'éthyle, la réaction a lieu à froid dans l'éther anhydre avec la plus grande facilité, même avec l'aluminium en lames, et que la solution obtenue dégage sensiblement par action ménagée de l'eau, la quantité théorique d'éthane.

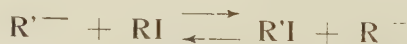
Le mécanisme que nous avons exposé pour l'attaque du magnésium par les halogénures organiques permet donc de rendre compte des phénomènes dits d'entraînement sans faire intervenir d'hypothèse supplémentaire. On remarquera qu'il permet d'expliquer les échanges fonctionnels signalés par Urion (18), qui leur attribuait la cause de l'entraînement. Ces échanges fonctionnels qu'Urion écrivait :



auraient lieu suivant le mécanisme simple :



et l'équilibre aurait lieu entre

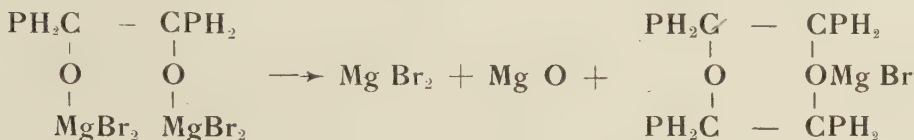


et dépendrait de la différence d'affinité pour les électrons qui existe entre les deux radicaux.

Les propriétés des magnésiens obtenus par catalyse à l'iodure de magnésium sont identiques à celles des magnésiens obtenus par entraînement, les rendements sont sensiblement les mêmes. Nous avons retrouvé avec cette méthode les produits de réduction de la benzophénone que nous avait donnés la méthode de Grignard.

Ces réactions secondaires nous ont permis de caractériser un dérivé de la benzopinacone provenant de l'élimination de magnésie et

de bromure de magnésium entre deux molécules de benzopinacolate de magnésyle, suivant la réaction :



Nous avons pu montrer que cette condensation nécessite la présence d'un magnésien : elle n'a pas lieu en présence d'iodure de magnésium pur.

En résumé, les dimagnésiens des dihalogéno 44' diphényles peuvent être obtenus avec un rendement de 50 %, se condensent normalement avec le benzonitrile et le gaz carbonique, mais le rendement de leur condensation avec la benzophénone est considérablement diminué par les réactions secondaires dues aux complexes magnésiens que nécessite leur entraînement.

*Préparation du dimagnésien du diiodo 44' diphényle
par la méthode de Grignard*

12 gr. de magnésium en rubans, décapé et coupé en morceaux de 8 à 10 mm. sont recouverts de 150 cc. d'un mélange à parties égales d'éther et de benzène anhydres, dans un ballon placé sur un agitateur de Grignard. Ce ballon est muni d'un réfrigérant ascendant et d'une ampoule à brome. On ajoute 40 gr. 6 de diiodo 44' diphényle, que l'on dissout par chauffage sur l'agitateur après avoir chassé l'air de l'appareil par un courant d'hydrogène. Quand la solution est à l'ébullition, on commence à ajouter, par petites portions, 15 cc. de bromure d'éthyle dilué de son volume d'éther anhydre. La réaction se déclenche rapidement, et on continue alors l'addition goutte à goutte pendant trois heures, en maintenant l'agitation et le chauffage. L'addition terminée, on maintient encore l'agitation et le chauffage pendant vingt-quatre heures. On a alors une boue verdâtre qui constitue le mélange du magnésien du bromure d'éthyle et du magnésien cherché.

Propriétés du magnésien du diiodo 44' diphényle

Action de l'eau. — Le magnésien obtenu comme il a été dit ci-dessus est versé sur de la glace additionnée d'acide chlorhydrique. La couche éthérobenzénique, décantée et décolorée par le bisulfite

de soude, desséchée sur du sulfate de soude et évaporée sous vide, donne des cristaux enrobés d'une résine visqueuse. On recristallise le tout dans l'acide acétique, ce qui donne 8 gr. 4 (rendement 54 %) de cristaux de diphényle en lames transparentes fondant à 70°.

Outre de petites quantités de diphényle et de diiodo 44', le résidu de cristallisation est surtout constitué par des résines où il ne nous a pas été possible de caractériser le monoiodo 4 diphényle.

Action du benzonitrile. — Dans le ballon où il a été préparé (donc sans séparation de l'excès de magnésium), le magnésien est additionné de 50 gr. de benzonitrile dilué dans 50 cc. de benzène anhydre. Le mélange est abandonné trois heures à douce ébullition, avec agitation, puis décomposé de la manière ordinaire. On obtient, en plus des deux couches liquides, un précipité que l'on filtre, lave avec une solution étendue de bisulfite, puis à l'eau et enfin à l'éther. Après recristallisation dans l'acide acétique bouillant, on obtient 16 gr. 3 de poudre cristalline légèrement jaunâtre fondant à 216°, qui constitue le dibenzoyl 44' diphényle attendu. L'évaporation, après dessiccation de la solution étherobenzénique, donne une résine visqueuse, incristallisable, d'où nous n'avons pu séparer que de petites quantités de diphényle et de diiodo.

Le dibenzoyl 44' diphényle obtenu a été soumis à une analyse qui a donné les résultats suivants :

	Trouvé	Calculé pour C ₂₆ H ₁₈ O ₂
C %	85,8	86,1
H %	5,14	4,96

D'autre part, nous avons traité 7 gr. 2 du corps obtenu par le magnésien du bromobenzène suivant la méthode de Tschitschibabin telle que la détaillent Schlenck et Brauns (14). Nous avons ainsi obtenu le bis (diphényle hydroxyméthyl) 44' diphényle fondant à 170° (au bloc Maquenne), donnant une solution rouge dans l'acide sulfurique concentré. Ce même glycol a été obtenu par une autre voie dans l'essai suivant :

Action de la benzophénone. — Le magnésien est séparé, dans la mesure du possible, de l'excès de magnésium. Par suite de sa consistance, il entraîne toujours une quantité importante de fragments de magnésium impossibles à éliminer. On l'additionne alors de 100 gr.

de benzophénone (quantité théorique = 72 gr. 8) dissoute dans 100 cc. de benzène anhydre. L'addition est faite au moyen d'une ampoule à brome dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant.

Chaque goutte de solution provoque localement un virage du vert sale au brun rouge, avec vaporisation de l'éther. Après addition des deux tiers, on observe la formation d'un précipité blanc jaunâtre. Quand toute la benzophénone est ajoutée, le mélange contient en suspension un abondant précipité. On chauffe à légère ébullition pendant huit heures. La solution est alors rouge violacé et très visqueuse. Les petits fragments de magnésium en suspension ont complètement disparu.

Après refroidissement, on ajoute par petites portions de la glace pilée : la solution devient plus mobile pendant qu'un précipité blanc s'attache aux parois. On arrête l'addition quand il apparaît un excès d'eau. On ajoute alors de l'acide chlorhydrique pour dissoudre la magnésie. La solution éthéro-benzénique est décantée, décolorée par agitation avec une solution de bisulfite de soude, puis avec de l'eau, desséchée sur du sulfate de soude puis concentrée dans le vide. Elle donne une résine très visqueuse. On la redissout dans la quantité suffisante d'éther bouillant et étend la nouvelle solution par un volume double d'alcool. On obtient ainsi 14 gr. 6 d'un précipité cristallin qui, après plusieurs recristallisations dans l'alcool et le benzène, fond à 215°.

La solution-mère est concentrée sous vide, puis abandonnée à la cristallisation. On obtient ainsi 13 gr. 3 (rendement 23%) de cristaux fondant à 110° en un liquide qui se solidifie et fond de nouveau vers 165°. Une recristallisation dans l'alcool élève le second point de fusion à 170°.

De la solution-mère, on peut encore séparer de petites quantités de benzopinacone ($f = 186^\circ$), de l'éthyl diphénylcarbinol ($f = 94^\circ$) et de la benzophénone inaltérée ($f = 48^\circ$), mais on obtient finalement une masse visqueuse incristallisable trop fortement chargée en produits résineux pour permettre d'autres séparations.

Le corps fondant à 170° a été identifié au bis (diphényl hydroxyméthyl) 44' diphényle déjà obtenu par Tschitschibadin (19). Le dosage de l'alcool de cristallisation dans les cristaux fondant à 110° nous a donné le résultat suivant :

	Trouvé	Calculé pour $C_{38}H_{30}O_2, 2 C_2H_6O$
Alcool %	15,3	15,03

Les cristaux désolvatisés fondent seulement à 170° au bloc Maquenne. Ils se dissolvent en rouge dans l'acide sulfurique concentré. Nous avons traité leur solution dans l'éther anhydre par un courant gazeux d'acide chlorhydrique desséché. Au bout de quelques minutes, la solution se trouble et se colore en rose pâle. Par addition de fragments de chlorure de calcium desséché et fondu, la coloration s'accroît. Le passage du courant gazeux est continué pendant une heure, puis la solution abandonnée à la cristallisation en présence de chlorure de calcium. Les cristaux blancs obtenus, qui constituent le chlorure du dicarbinol initial, se décomposent sur le bloc Maquenne chaud en laissant une tache brune. Au tube, ils se colorent en rose vers 90° et fondent à 185°. Leur solution dans le benzène anhydre traitée à chaud par la poudre de zinc en atmosphère de gaz carbonique, prend une coloration rouge violacé qui disparaît si l'on admet de l'air. Ce chlorure se dissout dans l'acide acétique, en donnant une solution incolore à froid, rose clair à chaud, coloration qui fonce par addition d'acide chlorhydrique.

Un dosage de chlore a donné le résultat suivant :

	Trouvé	Calculé pour C ₃₈ H ₃₀ Cl ₂
Cl %	12,9	12,8

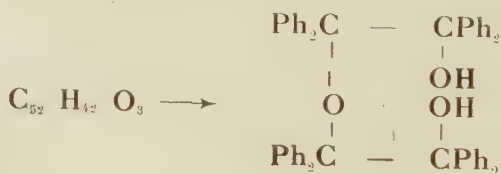
Les cristaux de dicarbinol, désolvatisés et desséchés à 120°, ont été soumis à une combustion qui a donné les résultats suivants :

	Trouvé	Calculé pour C ₃₈ H ₃₀ O ₂
C %	87,65	88,03
H %	5,97	5,79

Enfin, le dicarbinol fondant à 170° n'abaisse pas, par mélange, le point de fusion du corps obtenu précédemment dans l'action du bromure de phényl magnésium sur le dibenzoyl 44' diphényle.

Le dimagnésien s'est donc condensé normalement avec la benzophénone avec un rendement de 23 %.

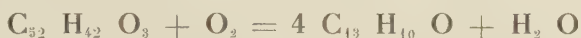
D'autre part, le corps séparé en premier lieu et fondant à 216° a été identifié à l'oxyde de pinaconyle.



Ce corps ne contient pas d'halogène. Un courant de gaz chlorhydrique desséché laisse inaltérée sa solution éthéro-benzénique.

Chauffé au-dessus de son point de fusion, il se décompose en dégageant une odeur de benzophénone.

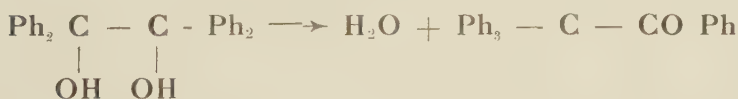
La solution acétique de 4 gr. 5 de ce corps, traitée par l'acide chromique à chaud, précipite par dilution 4 gr. 3 de globules qui, recristallisés, fondent à 48° et donnent avec l'hydroxylamine une oxime fondant à 143°, ce qui caractérise la benzophénone. La réaction peut s'écrire :



La solution de 5 gr. de corps dans l'acide acétique, additionnée d'acide bromhydrique azéotropique et abandonnée trois heures au bain-marie bouillant, donne par dilution 4 gr. 6 de β benzopinacoline, fondant à 182°.

Nous avons vérifié que, dans les conditions de l'expérience, la benzopinacone s'isomérise en β benzopinacoline qui n'abaisse pas le point de fusion du produit obtenu ci-dessus.

La réaction se ramène donc à l'hydrolyse de l'oxyde de pinaconyle en benzopinacone, suivie de la transposition de la benzopinacone en β benzopinacoline :



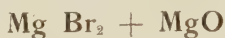
L'oxyde de pinaconyle est très peu soluble à froid dans le benzène et l'acide acétique. Nous avons déterminé son poids moléculaire par ébullioscopie dans l'éther, ce qui nous a donné

	Trouvé	Calculé pour $\text{C}_{52} \text{H}_{42} \text{O}_3$
Poids moléculaire .	688-700	714

Enfin, nous avons effectué une analyse qui nous a donné les résultats suivants :

	Trouvé	Calculé pour $\text{C}_{52} \text{H}_{42} \text{O}_3$
C %	86,8	87,4
H %	6,13	5,88

La formation de benzopinacone dans l'action d'un magnésien sur la benzophénone en présence d'un excès de magnésium a été observée pour la première fois par Schmidlin (20). On sait, d'autre part, que la formation d'éthers oxydes est une réaction fréquemment observée dans la synthèse des alcools par la méthode de Grignard (21). La formation de l'oxyde de pinaconyle s'explique donc simplement par l'élimination de



entre deux molécules de pinacolate de magnésyle et la formation d'un tel éther-oxyde. Nous avons vérifié que, effectivement, la formation d'oxyde de pinaconyle n'a pas lieu en présence d'iodure de magnésium pur, ce qui indique que la présence d'organo-magnésiens est nécessaire pour que cette condensation ait lieu. Conformément aux résultats de Gomberg et Bachmann (22), nous avons ainsi obtenu d'excellents rendements en benzopinacone, mais nous n'avons pu obtenir d'oxyde de benzopinaconyle, même après quarante-huit heures de chauffage.

Le succès obtenu par la méthode de Grignard en employant le diiodo 44' diphényle nous a incité à expérimenter cette méthode sur le dibromo 44' diphényle. Nous avons utilisé exactement les mêmes modes opératoires que ci-dessus, et les résultats obtenus ont été sensiblement analogues. Nous noterons donc seulement les rendements :

Action de l'eau. — Nous avons obtenu 7 gr. 9 de diphényle fondant à 70°, soit 51 %.

Action du benzonitrile. — Nous avons obtenu 13 gr. 7 de dicétone fondant à 216°, soit 38 %.

Action de la benzophénone. — Nous avons obtenu seulement 8 gr. 4 d'oxyde de pinaconyle, fondant à 216°, et 11 gr. 3 de cristaux de dicarbinol à 2 molécules d'alcool, soit 18,5 %.

*Préparation du magnésien du dibromo 44' diphényle
par catalyse à l'iodure de magnésium*

12 gr. de magnésium en ruban, découpés et découpés en morceaux de 8 à 10 mm., sont recouverts de 300 cc. d'un mélange à parties égales d'éther et de benzène anhydres, dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, et placé sur l'agitateur de Grignard. On ajoute alors par petites portions 40 gr. d'iode en paillettes et on attend que

la vive réaction produite par chaque addition se soit calmée pour effectuer l'addition suivante. Quand la réaction produite par la dernière addition s'est calmée, mais avant la décoloration complète, on ajoute 31 gr. 2 de dibromo solide et on chauffe doucement de manière à maintenir une douce ébullition, et en agitant. Au bout de quelques minutes, la solution se décolore et se trouble. Après vingt-quatre heures, un abondant précipité verdâtre et gélatineux s'est déposé. Au bout de quarante-huit heures de chauffage et d'agitation, la quantité de précipité n'augmente plus et la réaction est sensiblement terminée.

Action de l'eau. — Nous avons obtenu 8 gr. 2 de diphényle fondant à 70°, soit 53 %.

Action du gaz carbonique. — On a employé le même mode opératoire que pour le magnésien du dibromo 22' diphényle. La décomposition par l'eau donne une solution aqueuse, une solution organique et un précipité. De la solution organique on a pu séparer une petite quantité de diphényle. Le précipité, amorphe, est lavé à l'acide chlorhydrique étendu, puis épuisé à l'alcool bouillant et desséché sous vide. On a obtenu ainsi 8 gr. 4 (rendement 35 %) d'une poudre amorphe insoluble dans l'eau et les solvants usuels. Cette poudre ne fond pas à 310° et ne se sublime pas. Chauffée avec de la chaux pulvérisée dans un tube à combustion, elle donne un sublimat en lames transparentes, fondant à 70°, à l'odeur caractéristique de diphényle. Une combustion a donné les résultats suivants :

	Trouvé	Calculé pour C ₁₄ H ₂₀ O ₄
C %	69,05	69,3
H %	7,56	7,43

Nous avons identifié ce corps obtenu à l'acide diphényle 44' dicarbo-
nique prévu.

Action du benzonitrile. — Le mode opératoire est le même que dans le cas du magnésien du diiodo 44' diphényle. Le rendement en dicétone a été de 13 gr. 4, soit 37 %.

Action de la benzophénone. — Le mode opératoire est le même que précédemment. Nous avons séparé 6 gr. 86 d'oxyde de pinaconyle et 13 gr. 95 (21,5 %) de dicarbinol.

Essai d'application de la méthode de catalyse à l'iodure de magnésium au p dibromobenzène

On fait agir 23 gr. 6 de p dibromobenzène sur un excès, 6 gr., de magnésium. La réaction est déclenchée par un grain d'iode et se poursuit spontanément. Quand elle est achevée, on ajoute la solution incolore obtenue par l'action de 25 gr. 4 d'iode sur un excès de magnésium et filtrée sur coton de verre. On abandonne à douce ébullition pendant quarante-huit heures. On ajoute alors 22 gr. de benzonitrile dilués dans 25 cc. de benzène et chauffe pendant trois heures à douce ébullition. Le complexe est décomposé de la manière habituelle. De la solution benzénique et du précipité amorphe obtenus, nous avons séparé 10 gr. 3 (rendement 36 %) de p dibenzoyldiphényle, fondant à 160°.

Dans un autre essai, portant également sur 23 gr. 6 de p dibromobenzène, le magnésium non attaqué a été séparé du magnésien, soigneusement lavé au benzène et pesé.

Nous avons ainsi constaté que 3 gr. 5 de magnésium avaient été dissous. Si l'on admet que le monomagnésien s'est formé quantitativement en dissolvant 2 gr. 5 de magnésium, la formation du dimagnésien a donc dissous 1 gr. de magnésium, ce qui indiquerait qu'il s'est formé dans la proportion de 40 %.

On voit donc que la catalyse par l'iodure de magnésium en quantité équimoléculaire permet l'obtention de magnésiens impossibles à obtenir par la seule action du magnésium et peut remplacer avantageusement, dans certains cas, la méthode de Grignard. Cette catalyse a des inconvénients qu'il convient de ne pas sous-estimer : en particulier dans le cas de la condensation du magnésien avec une cétone, le système



donne, avec la cétone, un pinacolate de magnésium, ce qui entraîne une certaine dépense supplémentaire de réactif et augmente les difficultés de purification. Mais, dans le cas des corps, qui ne réagissent pas sur le système



elle a sur la méthode de Grignard l'avantage d'économiser le réactif ajouté et de donner un produit de condensation exempt de produits secondaires. Elle est donc susceptible de rendre des services appréciables dans la préparation des magnésiens des halogénures peu actifs.

BIBLIOGRAPHIE

1. — TAUBER, *Berichte*, 1891, 24, 200.
 2. — TAUBER, HALBERSTADT, *Berichte*, 1892, 25, 2746.
 3. — MASCARELLI et BENATI, *Reale Acc. Lincei* (5), 16 II, 565.
 4. — L. MASCARELLI, *Gaz. Chim. Ital.*, 1936, 66, 843.
 5. — DOBBIE, FOX et GAUGE, *J. Chem. Soc.*, 1911, 99, 683.
 6. — GRIGNARD et VIGNON, *Bul. Soc. Chim.*, 1907, 1, 854.
 7. — BUSCH, *Berichte*, 1904, 37, 2691.
 8. — WISLICENUS, WALDMULLER, *Berichte*, 1908, 41, 3335.
 9. — KLIEGL, *Berichte*, 1905, 38, 2898.
 10. — TSCHITSCHIBABIN et SSERGEJEFF, *Berichte*, 1926, 59, 654.
 11. — TABOURY, *Annales de Chimie et de Physique* (8), 15, 6.
 12. — SCHMIDLIN, *Berichte*, 1912, 45, 3172.
 13. — SCHLENK, *Liebigs Annalen*, 368, 301.
 14. — SCHLENK et BRAUNS, *Berichte*, 1915, 48, 716.
 15. — PICKLES et WEIZMANN, *P. Chem. Soc.*, 1904, 20, 201.
 16. — V. BAEYER, *Berichte*, 1905, 38, 2759.
 17. — GRIGNARD, *C.R.A.S.*, 1934, 198, 625.
 18. — URION, *C.R.A.S.*, 1934, 198, 1244.
 19. — TSCHITSCHIBABIN, *Berichte*, 1907, 40, 1812.
 20. — SCHMIDLIN, *Berichte*, 1906, 39, 402.
 21. — COURTOT : *Le Magnésium en Chimie organique*, 1926, p. 165.
-

Conclusion

Le but primitif de ce travail était l'étude de l'action sur le magnésium de carbures aromatiques dihalogénés sur des noyaux différents et des propriétés des organo-magnésiens ainsi obtenus. Au seul dibromo 1.5 naphthalène étudié jusqu'ici, nous avons ajouté trois nouveaux exemples, qui apportent quelques précisions au comportement que l'on peut attendre de tels composés.

En outre, dans le cours de cette étude, nous avons obtenu un certain nombre de résultats, tant pratiques que théoriques, et dont certains présentent un intérêt d'ordre plus général que celui de la question que nous nous étions posée.

Tout d'abord, au point de vue expérimental, la préparation des matières premières a nécessité l'étude de réactions dont beaucoup n'avaient été réalisées que sur de petites quantités de matière et à élaborer des modes opératoires applicables à des quantités plus importantes. Nous avons perfectionné la technique de préparation, soit dans le sens d'une économie de réactif, soit dans celui d'une augmentation de rendement. C'est ainsi que nous avons pu économiser 60 % de l'acide nitrique fumant utilisé par Strakosch dans la nitration de la diacétylbenzidine et de 30 % du brome utilisé par Scholl et Neovius dans la bromuration du diphényle. D'autre part, nous avons porté de 82 à 93 % le rendement de la diacétylation de la benzidine, de 70 à 93 % celui de la bromuration du diphényle.

Les préparations de diamino 22' et 33' diphényles ont été améliorées de manière à donner des produits purs par simple recristallisation, alors que dans les méthodes antérieures l'amine ne pouvait être séparée à l'état pur que par l'intermédiaire de son dérivé diacétylé.

L'application de la méthode de Schwechten au diamino 33' diphényle nous a donné le dibromo 33' diphényle par une méthode différente de celle qui avait été utilisée jusqu'ici et qui apporte une confirmation de la constitution attribuée à la dinitrodiacétylbenzidine et aux produits qui en dérivent.

Nous avons obtenu l'ioduration du diphényle par une méthode nouvelle qui donne un rendement de 70 %, bien supérieur à ceux des méthodes antérieures.

Les dimagnésiens du diphényle nous ont permis d'édifier de nouvelles synthèses dans les séries diphénylique et fluorénique. Nous avons ainsi obtenu les bis (diphényl hydroxyméthyl) 22' et 44' diphényles avec des rendements respectifs de 90% et 20% ; l'acide diphényl dicarbonique 44' avec un rendement de 35 %, le dibenzoyl 44' diphényle avec 40 %, la fluorénone avec 47 %. L'action de l'acide nitreux sur le phényl 9 amino 9 fluorène nous a donné le phényl 9 hydroxy 9 fluorène par une voie nouvelle.

Nous avons également obtenu plusieurs corps nouveaux. Ainsi nous avons préparé le bis (bromo-mercure de diazonium) 33' diphényle, dont nous avons montré l'instabilité, caractéristique des positions 33' du diphényle. La condensation du benzonitrile avec le dimagnésien du dibromo 22' diphényle nous a donné, par une réaction anormale, le phényl 9 amino 9 fluorène, dont nous avons étudié quelques propriétés caractéristiques. Enfin, des produits de condensation de la benzophénone avec les dimagnésiens 44' nous avons isolé un corps de formule brute



dont nous avons déterminé la constitution et le mode de formation probable, et qui présente un certain intérêt par suite de sa présence possible dans d'autres synthèses de Grignard utilisant cette cétone, et parce qu'il met en évidence un nouveau mode de déshydratation de la benzopinacone.

Au point de vue théorique, les nombreuses réactions nécessitées par la préparation des matières premières et les difficultés d'interprétation des propriétés des dihalogénures du diphényle et de leurs magnésiens nous ont amené à approfondir les propriétés des noyaux aromatiques et en particulier du noyau diphénylique. Reprenant la théorie de Kaufmann, nous avons montré que son développement logique, complété par la notion d'élément non saturé appliquée aux halogènes, permet de généraliser la théorie de la substitution de Wieland et d'obtenir ainsi pour les dérivés halogénés un mécanisme de la substitution mieux en accord avec les faits que celui de Holleman. Nous avons pu montrer également la grande analogie qui existe entre la théorie de Kaufmann et la théorie quantique de Pauling et, en particulier, leur accord en ce qui concerne le noyau diphénylique, auquel elles amènent à attribuer une constitution p diquinonique conjuguée, formellement analogue à la formule de Thiele pour les diènes conjugués. Cette formule, confirmée et nuancée par l'étude

de l'halogénéation du noyau diphénylique, explique les grandes différences de stabilité que l'on observe entre les trois dérivés étudiés.

En ce qui concerne les magnésiens, nous avons apporté à la formule de Grignard une modification qui, dans une certaine mesure, en change la signification. Dans un étherate organo-magnésien, Grignard attribuait à l'oxygène quatre valences homopolaires, hypothèse qui motivait les critiques de Blaise et de Baeyer et Villiger.

Tout au contraire, nous admettons que la liaison entre l'oxygène et le radical organique est une électrovalence pure. Cette hypothèse, d'ailleurs plus conforme que celle de Grignard aux propriétés générales des complexes d'onium, rend compte, d'une manière particulièrement simple, de la migration du radical organique à l'anode dans les expériences d'électrolyse, ce qui n'est possible ni avec la formule de Grignard, ni avec la formule de Baeyer et Villiger. La formule de Grignard ainsi modifiée, permet alors d'expliquer l'attaque du magnésium par un mécanisme simple qui rend compte de l'importance, dans cette réaction, de l'éther et des corps susceptibles de former des sels d'onium, ainsi que de l'effet catalytique des substances susceptibles de donner des ions halogènes. En ce qui concerne les réactions de double décomposition et de condensation des organo-magnésiens, cette formule permet de les ramener simplement à la formation d'un sel d'onium suivie d'une métaionie. Ce mécanisme rend compte, d'une manière précise, des réactions générales des complexes de Grignard et explique immédiatement, sans ambiguïté ni hypothèse supplémentaire, certaines réactions anormales, comme la formation de phényl 9 amino 9 fluorène par l'action de benzonitrile sur le dimagnésien du dibromo 22' diphényle.

Mais la grande diversité des radicaux organiques ne permet pas d'espérer que l'on puisse relier par une formule unique les réactions des organo-magnésiens. Avant cette étude, plusieurs auteurs avaient déjà obtenu des organo-magnésiens qui s'étaient révélés incapables des réactions générales caractéristiques de la fonction. Nous en avons trouvé un nouvel exemple et nous avons expliqué ce comportement anormal par une affinité électronique du radical organique trop faible pour lui permettre de prendre la forme ionique. Il en résulte que, dans de tels magnésiens, on doit admettre une liaison de covalence pure entre le magnésium et le radical organique, de sorte que les mécanismes de condensation que nous avons établis ne peuvent plus jouer et que le complexe est incapable de se condenser.

Nous avons ainsi, somme toute, conservé à la fois les deux formules adverses, mais en précisant leur signification et en délimitant leurs domaines respectifs. Cette théorie, basée sur des faits purement chimiques, demanderait à être contrôlée par des mesures physiques que nous entreprendrons si les circonstances nous le permettent.

Enfin, en ce qui concerne plus particulièrement les carbures aromatiques portant deux atomes d'halogène sur des noyaux différents, les trois exemples que nous avons étudiés montrent la diversité des réactions qu'ils peuvent présenter.

Le dibromo 22' diphényle réagit sur le magnésium d'une manière sensiblement quantitative et le dimagnésien obtenu se condense très facilement avec la benzophénone. Un examen de la littérature montre que, avec le dibromo 1.5 naphthalène, il constitue le seul dimagnésien aromatique qui permette des synthèses avec un rendement de l'ordre de 90 %. Toutefois, sa configuration stérique a pour conséquence des propriétés un peu particulières et il nous a donné deux nouveaux exemples de fermeture du cycle fluorénique.

Le dibromo 33' diphényle donne également un dimagnésien avec facilité, mais ce complexe est incapable de se condenser et cette propriété nettement anormale, si elle lui confère une certaine importance théorique, lui enlève évidemment toute valeur au point de vue synthétique.

Enfin, et pour des raisons que nous avons exposées, les dibromo et diiodo 44' diphényles présentent une particularité toute différente : la très faible réactivité de leurs atomes d'halogène à l'égard du magnésium. Cette faible réactivité nous a donné l'occasion d'étudier et de comparer les méthodes qui permettent de faire réagir sur le magnésium les halogénures trop stables pour l'attaquer spontanément. Nous avons pu ramener ces deux groupes de réaction à un mécanisme analogue qui rend compte de leurs ressemblances et de leur efficacité.

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
Ch. MAURAIN.

Paris, le 28 juillet 1939.

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,
G. ROUSSY.

IMP. MONT-LOUIS, CLERMONT-FR-PARIS.

